



Universidade Federal de Sergipe

**Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa
Núcleo de Pós-Graduação em Física**

Tese de doutorado

**Propriedades ópticas não lineares de
compostos orgânicos: chalconas e corantes de
oxazóis**

Msc. Luis Miguel Gomes Abegão

Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Júnior

São Cristóvão, 3 de agosto de 2017

Luis Miguel Gomes Abegão

**Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos: chalconas e corantes
de oxazóis**

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
Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa
Núcleo de Pós-Graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Júnior

São Cristóvão
3 de agosto de 2017

Abegão, Luis M.G.

Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos: chalconas e corantes de oxazóis/ Msc. Luis Miguel Gomes Abegão; orientador José Joatan Rodrigues Jr. - São Cristóvão, 2017

126 p. : il.

Tese de doutorado – Universidade Federal de Sergipe, 2017.

1. Óptica não linear. 2. Moléculas orgânicas. 3. Chalconas. 4. Oxazóis. 5. Absorção de dois fótons. 6. Espalhamento hiper-Rayleigh. I. Jr. Rodrigues, José Joatan (orient.). II. Universidade Federal de Sergipe. III. Núcleo de Pós-graduação em Física. IV. Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos: chalconas e corantes de oxazóis

CDU 02:141:005.7

A todos aqueles que próximos ou distantes,
neste mundo ou em qualquer outro,
sempre contribuíram para a minha evolução.

Folha de aprovação

Esta monografia foi julgada adequada como **TESE DE DOUTORADO** para obtenção do título de doutor em física, e aprovada em sua forma final pela banca examinadora.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Jr.

Prof. Dr. Leonardo De Boni

Profª. Dra. Iara de Fátima Gimenez

Prof. Dr. Márcio André R. Cavalcanti de
Alencar

Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo

São Cristóvão, 3 de agosto de 2017

Agradecimentos

Nesta minha jornada científica, cabe de forma natural ao meu orientador, o Professor José Joatan Rodrigues Jr., o meu profundo agradecimento. Agradeço por toda a paciência com alguém que não tinha qualquer tipo de conhecimento na área da óptica não linear, pelos ensinamentos e pela disponibilidade em discutir novos assuntos e projetos, que resultaram em uma pesquisa paralela bastante proveitosa. Quero também agradecer por ter permitido a minha colaboração com o grupo de fotônica do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC-USP), ao incluir-me na forte parceria que tem com o mesmo.

Ao Professor Leonardo De Boni, do grupo de fotônica do IFSC-USP, o meu profundo agradecimento pela disponibilidade pessoal e profissional concedida, principalmente durante os dois últimos anos do doutorado. Obrigado por partilhar o seu conhecimento, competência e também pelas palavras de motivação.

Ao Professor Márcio Alencar, do grupo de óptica da UFS, por partilhar o seu vasto conhecimento na área da óptica não linear, em particular pelos ensinamentos teóricos e práticos sobre o tema de laser aleatório.

Ao Professor Kenji Kamada, do Instituto Avançado de Ciência e Tecnologia do Japão, uma excelente pessoa e um brilhante cientista, que merece todo o meu reconhecimento e agradecimento. Agradeço pelos ensinamentos e iniciação aos cálculos químico-quânticos, mas principalmente pela confiança depositada em mim durante a minha estadia no Japão, ao permitir-me usar os seus equipamentos sem qualquer tipo de restrição.

Ao "Chiquinho", meu colega de doutorado, agradeço pela parceria científica que resultou em várias discussões, originando quase sempre boas soluções. Por todo o apoio mútuo, que na minha opinião, deveria existir em todos os grupos de trabalho. Força "Chiquinho", daqui a dois anos será a sua vez!

Ao "Rubenzito", quero agradecer pelos ensinamentos iniciais na utilização dos sistemas lasers de pico e femtosegundo no grupo de fotônica do IFSC-USP.

Ao "Carlão", meu colega de doutorado, pelas boas conversas sempre construtivas ao longo destes quatro anos.

Ao Professor Cléber Mendonça do grupo de fotônica da IFSC-USP, gostaria de agradecer pela disponibilização da sua infraestrutura de pesquisa.

Ao Professor Ronaldo, que foi o meu primeiro contato na UFS e que desde sempre incentivou-me a candidatar-me ao doutorado, um muito obrigado e que continue assim, sempre reto e frontal.

Aos Professores André Barreiros, Marizete Barreiros e Péricles Alves e à mestranda Gabriela Souza do Departamento de Química da UFS (DQI/UFS) pela síntese dos compostos do tipo chalconas e pelas discussões sobre os mesmos.

Aos Professores Eliana M. Sussuchi (DQI/UFS) e Frederico G. C. Cunha (DFI/UFS) pela disponibilização do espectrofotômetro.

A todos os professores que participaram nesta minha jornada científica, quero agradecer-lhes por tudo o que fizeram e por tudo aquilo que contribuíram para a minha evolução científica.

A todos os meus colegas do Grupo de Fotônica do IFSC-USP, que sempre me receberam de braços abertos.

A todos os professores e colegas do grupo de óptica da UFS, pelas dicas e sugestões a respeito do trabalho.

À CAPES pelo suporte financeiro, sem o qual este trabalho não poderia ter sido realizado.

Resumo

Os últimos avanços na área da óptica não linear (ONL) mostram que compostos orgânicos que possuem estruturas π conjugadas e grupos doadores/aceitadores de elétrons, poderão ser meios materiais promissores na integração de dispositivos ou aplicações fotônicas, tais como: micro-fabricação tridimensional, limitação óptica, marcadores biológicos, fototerapia dinâmica, entre outras. Nesta tese foi realizada a caracterização óptica linear e não linear de duas classes de moléculas orgânicas: chalconas e corantes de oxazóis. Foram estudados os efeitos ópticos não lineares de segunda e terceira ordem, nomeadamente a primeira hiperpolarizabilidade molecular (β_{HRS}) e a seção de choque da absorção de dois fótons (σ_{A2F}), respectivamente, para oito compostos do tipo chalconas e seis compostos do tipo corantes de oxazóis. Os valores experimentais de β_{HRS} e σ_{A2F} foram determinados experimentalmente através do espalhamento de hyper-Rayleigh e da técnica de varredura-Z, respectivamente. Os valores máximos encontrados para β_{HRS} foram de 42×10^{-30} (*esu*) e 412×10^{-30} (*esu*) para os compostos do tipo chalconas e oxazóis, respectivamente. Os valores máximos obtidos para σ_{A2F} foram de 42 *GM* e 86 *GM* para os compostos do tipo chalconas e oxazóis, respectivamente. Estes resultados mostram um menor desempenho dos compostos do tipo chalconas em relação aos oxazóis em ambos os efeitos de ONL estudados, provavelmente devido às diferentes assimetrias de distribuição de carga entre as estruturas, bem como da diferente extensão das estruturas conjugadas. Sempre que foi possível, e com o intuito de interpretar melhor os resultados experimentais, foram realizados cálculos químico-quânticos empregando a teoria do funcional de densidade, através dos programas de simulação computacional Dalton e Gaussian 09.

Abstract

The most recent developments in the field of nonlinear optics (NLO) show that organic molecules with electron donating or accepting substituents at either ends of a long π -conjugation could be promising candidates for integration into photonic devices or applications such 3D micro-fabrication, optical-limiting, photodynamic therapy, biological probes, etc. Linear and nonlinear optical measurements were carried out for two classes of organic molecules: chalcones and oxazoles. Second- and third-order nonlinear optical properties, namely the first molecular hyperpolarizability (β_{HRS}) and the cross-section of two-photon absorption (σ_{A2F}), respectively, were measured for eight chalcones and for six oxazoles dyes. The experimental values of β_{HRS} and σ_{A2F} were achieved by using hyper-Rayleigh Scattering and Z-Scan techniques, respectively. β_{HRS} maximum values of 42×10^{-30} (esu) and 412×10^{-30} (esu), for chalcones and oxazoles compounds, respectively, have been obtained. The σ_{A2F} maximum values of 42 GM and 85 GM for chalcones and oxazoles compounds, respectively, have been obtained. This study has identified the lower performance of chalcones compared to the oxazoles compounds for both NLO effects studied, probably due to the length difference in the π -conjugation together with the different electron donor groups present in both compounds. Whenever possible, and in order to better understand the experimental results, quantum chemical calculations were performed employing density-functional theory using the Dalton and Gaussian software.

Sumário

Sumário	i	
Lista de ilustrações	iv	
Lista de tabelas	xii	
Lista de abreviaturas e siglas	xiv	
Lista de Símbolos	xv	
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	7
2	FUNDAMENTOS DE ÓPTICA NÃO LINEAR	8
2.1	Introdução à óptica não linear	8
2.2	Oscilador não harmônico	8
2.3	Polarização e susceptibilidade elétrica não linear	13
2.4	Propagação de uma onda eletromagnética	17
2.5	Efeitos ópticos não lineares de segunda e terceira ordem	22
2.5.1	Geração de segundo harmônico	23

2.5.2	Absorção de dois fótons	25
2.5.3	Outros efeitos de óptica não linear	27
2.6	Efeitos de óptica não linear em compostos orgânicos	28
III	METODOLOGIA	33
3	COMPOSTOS E CARACTERIZAÇÃO	34
3.1	Chalconas	34
3.2	Corantes de oxazóis	36
3.3	Técnica de espalhamento de hiper-Rayleigh	38
3.4	Técnica de varredura-Z	44
3.4.1	Refração e absorção não linear	45
3.4.2	Modelo de ajuste da soma sobre os estados	53
IV	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	Chalconas	58
4.1.1	Absorção linear	58
4.1.2	Primeira hiperpolarizabilidade molecular	67
4.1.3	Seção de choque da absorção de dois fótons	72
4.1.4	Resultados teóricos	81
4.2	Oxazóis	85
4.2.1	Absorção linear e emissão da fluorescência	85
4.2.2	Primeira hiperpolarizabilidade molecular	95
4.2.3	Seção de choque da absorção de dois fótons	98
4.2.4	Resultados teóricos	106

V	CONCLUSÕES	109
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	110
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	113
	REFERÊNCIAS	114
VI	ARTIGOS PUBLICADOS	122

Lista de ilustrações

- Figura 1 – Ilustração da configuração do modelo físico massa-mola, utilizado para explicar os fenômenos ópticos não lineares. 9
- Figura 2 – A variação da amplitude do campo elétrico na direção $+z$ é muito menor do que a sua oscilação entre picos. 21
- Figura 3 – Diagrama simplificado de energia para o efeito de a) absorção de um fóton. Caso exista uma transição radiativa para o estado fundamental b) será emitido um fóton. 23
- Figura 4 – Ilustração de um processo de dois fótons de frequência ω quando incidem em meio não linear do tipo a) cristal de fosfato monopotássico e do tipo b) cubeta com solução de para-nitroanilina, gerando um fóton com o dobro da frequência 2ω 24
- Figura 5 – Diagrama simplificado de energia correspondente ao fenômeno de geração de segundo harmônico, em que existe a) combinação de dois fótons com a mesma frequência, para em seguida aniquilarem-se, gerando b) um fóton com o dobro da frequência dos fótons iniciais. 24
- Figura 6 – Diagrama de energia simplificado para a absorção de dois fótons. As linhas sólidas representam os estados de energia reais, enquanto que a linha pontilhada corresponde ao estado de energia virtual. 26
- Figura 7 – Emissão de fluorescência via um fóton (iluminação superior) e via dois fótons (seta). Fonte: Homma, Ryota, et al. "Wide-field and two-photon imaging of brain activity with voltage-and calcium-sensitive dyes." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences* 364.1529 (2009): 2453-2467. 27

Figura 8 – Estruturas de Kékule do a) Benzeno, b) Naftaleno e c) Antraceno. As esferas sólidas de cor cinzento escuro e cinzento claro representam os átomos de carbono e hidrogênio, respectivamente.	29
Figura 9 – Orbitais do Benzeno: a) seis orbitais p com orientação perpendicular ao plano da molécula e b) sobreposição dos orbitais formando um sistema de elétrons- π deslocalizado. Fonte: Referência [62].	30
Figura 10 – Exemplos de compostos orgânicos com estruturas conjugadas relativamente curtas. Oxazol a) di-substituído sem grupo de doadores ou aceitadores laterais, b) di-substituído com grupo de doadores laterais e c) tri-substituído sem grupo de doadores ou aceitadores	31
Figura 11 – Estrutura molecular orgânica simples, em que o núcleo é a) um benzeno onde é adicionado b) um primeiro grupo metóxi, em seguida é adicionado c) um segundo grupo hidróxi. Os átomos de oxigênio, carbono e hidrogênio, estão representados pelas cores vermelha, cinza escuro e cinza claro, respectivamente.	32
Figura 12 – Estrutura molecular dos compostos do tipo chalconas estudados.	35
Figura 13 – Estrutura molecular dos compostos do tipo corantes de oxazóis estudados.	37
Figura 14 – Ilustração do fenômeno do espalhamento da luz no segundo harmônico da radiação incidente.	38
Figura 15 – Trem de pulsos gerado através de um laser de Nd:YAG operando no regime <i>Q-Switched/mode-locked</i> . Figura adaptada da referência [78].	39
Figura 16 – Ilustração da montagem experimental da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh em solução.	41

Figura 17 – Gráficos exemplificativos mostrando a) a relação quadrática entre a intensidade do espalhamento de luz no segundo harmônico e a intensidade do feixe incidente e b) a relação linear entre os valores obtidos através dos coeficientes quadráticos $A_{i,p}$ e $A_{j,d}$ com a variação da concentração.	43
Figura 18 – Variação da posição da amostra em função do caminho óptico z . Geralmente um translador de alta precisão consegue efetuar no mínimo 100 passos a cada 10 cm.	45
Figura 19 – Efeito de lente induzida, para um índice de refração positivo ($n_2 > 0$), provocada pela amostra quando está a) longe do foco, sem induzir qualquer efeito; b) próximo do foco, gerando uma divergência do feixe na íris e c) depois do foco, gerando a colimação do feixe na íris.	47
Figura 20 – Transmitância normalizada em função da posição da amostra, para um meio com índice de RNL negativo ($n_2 < 0$).	48
Figura 21 – Ilustração da montagem experimental da técnica de varredura-Z utilizada neste trabalho.	49
Figura 22 – Assinatura característica da absorção não linear.	50
Figura 23 – Exemplo de um espectro da seção de choque A2F representado em função frequência de excitação, com as respectivas barras de erro.	53
Figura 24 – a) Diagrama simplificado de energia e b) espectro da seção de choque da A2F ajustado pelo modelo SOS, considerando apenas um estado intermediário. As linhas sólidas e tracejadas do diagrama de energia representam transições eletrônicas reais e virtuais, respectivamente.	56
Figura 25 – Espectro de absorção linear normalizado do composto C-1, que corresponde à estrutura molecular da chalcona sem substituintes.	59

Figura 26 – Espectro de absorção linear normalizado do composto C-2, que é uma chalcona mono-substituída.	60
Figura 27 – Espectro de absorção linear normalizado do composto C-3.	61
Figura 28 – Espectro de absorção linear normalizado do composto C-4, com a primeira modificação da estrutura molecular do anel A.	62
Figura 29 – Espectro de absorção linear normalizado do composto C-5.	63
Figura 30 – Espectro de absorção linear normalizado do composto C-6.	64
Figura 31 – Espectro de absorção linear normalizado do composto C-7.	65
Figura 32 – Espectro de absorção linear normalizado do composto C-8.	66
Figura 33 – Estrutura molecular da para-nitroanilina (PNA).	68
Figura 34 – Sinais experimentais do HRS relativos a uma única concentração do PNA (quadrados) e para o composto C-3 (círculos). As linhas sólida e tracejada representam o ajuste quadrático dos pontos experimentais para o PNA e para o composto C-3, respectivamente.	69
Figura 35 – Valores experimentais dos coeficientes quadráticos em função das cinco concentrações do PNA (quadrados) e do composto C-3 (círculos). As linhas tracejada e sólida representam o ajuste linear dos pontos experimentais para o PNA e para o composto C-3, respectivamente. A inclinação do ajuste linear vai determinar os valores de B_{PNA} e B_{C-3} , como demonstrado na seção 3.3.	69
Figura 36 – Valores da primeira hiperpolarizabilidade molecular de todos os compostos do tipo chalconas e do composto PNA, em meio solvente metanol (PNA_m) e diclorometano (PNA_d).	71
Figura 37 – 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.	72

Figura 38 – Curvas de varredura-Z para a chalcona C-7. As linhas contínua e tracejada representam o ajuste da transmitância normalizada dos pontos experimentais (símbolos), para o máximo da banda de A2F de maior e menor energia, respectivamente.	73
Figura 39 – Ajuste do espectro da seção de choque de absorção de dois fótons para a chalcona C-4, pelo método SOS com dois estados finais.	74
Figura 40 – Ajuste do espectro da seção de choque de absorção de dois fótons para a chalcona C-7, pelo método SOS com três estados finais.	75
Figura 41 – Espectro experimental da seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) da chalcona sem substituintes (C-1).	77
Figura 42 – Espectro experimental da seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) das chalconas com o substituinte lateral metóxila no anel B (C-2), no anel A (C-4) e em ambos os anéis (C-8).	78
Figura 43 – Espectro experimental de seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) das chalconas C-6 e C-7.	79
Figura 44 – Espectro experimental da seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) das chalconas C-3 e C-5.	80

- Figura 45 – Espectro de absorção normalizado do composto Ox-1 (escala vertical do lado esquerdo) e espectro de emissão de fluorescência (escala vertical do lado direito) para os cinco solventes: diclorometano, tetrahidrofurano, acetonitrila, dimetilsulfóxido e tolueno. O espectro de fluorescência foi obtido excitando o composto no máximo de suas bandas de absorção de menor energia. 86
- Figura 46 – Espectro de absorção normalizado do composto Ox-2 (escala vertical do lado esquerdo) e espectro de emissão de fluorescência (escala vertical do lado direito) para os cinco solventes: diclorometano, tetrahidrofurano, acetonitrila, dimetilsulfóxido e tolueno. O comprimento de onda de excitação para a determinação das bandas de emissão de fluorescência foi de 350 *nm* para todos os solventes, com a exceção do DMSO cujo comprimento de onda utilizado foi de 360 *nm*. 87
- Figura 47 – Espectro de absorção normalizado do composto Ox-3 (escala vertical do lado esquerdo) e espectro de emissão de fluorescência (escala vertical do lado direito) para os cinco solventes: diclorometano, tetrahidrofurano, acetonitrila, dimetilsulfóxido e tolueno. O comprimento de onda de excitação para a determinação das bandas de emissão de fluorescência foi de 377 *nm*. 88
- Figura 48 – Espectro de absorção normalizado do composto Ox-4 (escala vertical do lado esquerdo) e espectro de emissão de fluorescência (escala vertical do lado direito) para os cinco solventes: diclorometano, tetrahidrofurano, acetonitrila, dimetilsulfóxido e tolueno. O comprimento de onda de excitação para a determinação das bandas de emissão de fluorescência foi de 327 *nm* para todos os solventes, com a exceção da acetonitrila cujo comprimento de onda utilizado foi de 324 *nm*. 89

Figura 49 – Espectro de absorção normalizado do composto Ox-5 (escala vertical do lado esquerdo) e espectro de emissão de fluorescência (escala vertical do lado direito) para os cinco solventes: diclorometano, tetrahidrofurano, acetonitrila, dimetilsulfóxido e tolueno. O comprimento de onda de excitação para a determinação das bandas de emissão de fluorescência foi de 335 nm.	90
Figura 50 – Espectro de absorção normalizado do composto Ox-6 (escala vertical do lado esquerdo) e espectro de emissão de fluorescência (escala vertical do lado direito) para os cinco solventes: diclorometano, tetrahidrofurano, acetonitrila, dimetilsulfóxido e tolueno. O comprimento de onda de excitação para a determinação das bandas de emissão de fluorescência foi de 325 nm para todos os solventes.	91
Figura 51 – Deslocamentos solvatocrômicos do composto Ox-3 utilizando cinco solventes com diferentes polaridades: diclorometano, tetrahidrofurano, acetonitrila, dimetilsulfóxido e tolueno. A linha tracejada é o ajuste linear dos pontos experimentais.	93
Figura 52 – Anisotropia de fluorescência para o composto Ox-3 em DCM, com um comprimento de onda excitação de 377 nm.	94
Figura 53 – Valores da primeira hiperpolarizabilidade molecular para os compostos do tipo corantes de oxazóis.	97
Figura 54 – Curvas de varredura-Z para o oxazol Ox-5. As linhas contínua e tracejada representam o ajuste da transmitância normalizada dos pontos experimentais (símbolos), para o máximo da banda de A2F de maior e menor energia.	98
Figura 55 – Ajuste do espectro da seção de choque de absorção de dois fótons para o oxazole Ox-5, pelo método SOS com três estados de energia.	99

Figura 56 – Espectro experimental da seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) do composto Ox-1.	101
Figura 57 – Espectro experimental da seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) do composto Ox-2.	102
Figura 58 – Espectro experimental da seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) do composto Ox-3.	103
Figura 59 – Espectro experimental da seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) do composto Ox-4.	104
Figura 60 – Espectro experimental da seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método de SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) do composto Ox-5.	105
Figura 61 – Espectro experimental da seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método de SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) do composto Ox-6.	106

Lista de tabelas

Tabela 1 – Alguns efeitos de ONL com as suas respectivas frequências próprias da suscetibilidade elétrica.	28
Tabela 2 – Designação, fórmula química e peso molecular dos oito compostos do tipo chalconas estudados.	34
Tabela 3 – Designação, fórmula química e peso molecular dos seis compostos do tipo corantes de oxazóis usados neste trabalho.	37
Tabela 4 – Valores usados e obtidos através do ajuste SOS para todos os compostos do tipo chalconas.	76
Tabela 5 – Valores teóricos para a primeira hiperpolarizabilidade molecular estática e dinâmica do compostos do tipo chalconas. β^{teo} em $10^{-30} esu$ e $\lambda_{exc} = 1064 nm$	83
Tabela 6 – Valores teóricos para as transições eletrônicas da A1F e A2F dos compostos do tipo chalconas, em que f é a força do oscilador da transição eletrônica da A1F e σ_{A2F}^{teo} é a seção de choque da A2F.	84
Tabela 7 – Valores obtidos através do ajuste linear da representação gráfica da variação do deslocamento solvatocrômico de cinco solventes com polaridades diferentes em relação à função de polaridade de Onsager. Valores obtidos para o tempo de vida de fluorescência em diclorometano (τ_{emi}) e a anisotropia de fluorescência (r). Valor calculado do volume hidrodinâmico, representado em função do raio cúbico (a^3). Valor da variação do momento de dipolo permanente entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental ($\Delta\mu_{01}$).	95
Tabela 8 – Valores usados e obtidos através do ajuste SOS para todos os compostos do tipo oxazóis.	100

Tabela 9 – Valores teóricos para os cinco primeiros estados excitados via A1F e A2F dos compostos do tipo oxazóis, em que f é a força do oscilador da transição eletrônica da A1F e σ_{A2F}^{teo} é a seção de choque da A2F. 107

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
VZ	Varredura-Z
fs	femtosegundo
ps	picosegundo
ns	nanosegundo
D	Unidade de Debye
esu	Unidade eletrostática
GM	Unidade de Goppert-Mayer
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

Lista de símbolos

$\chi^{(1)}$	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	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
σ_{A2F}^{teo}	Seção de choque de absorção de dois fótons teórica
α	polarizabilidade molecular
β	primeira hiperpolarizabilidade molecular
γ	segunda hiperpolarizabilidade molecular
β_{HRS}	primeira hiperpolarizabilidade molecular experimental
β^{teo}	primeira hiperpolarizabilidade molecular teórica
μ_{ij}	Transição do momento de dipolo elétrico do estado i para o estado j
$\Delta\mu_{ij}$	Varição do momento de dipolo elétrico permanente do estado i para o estado j

"Religion is a culture of faith; science is a culture of doubt."

Richard Feynman

Parte I

Introdução

1 Introdução

1.1 Considerações iniciais

A interação da radiação eletromagnética com a matéria é um dos temas mais relevantes da física, seja na sua vertente experimental ou teórica, devido à quantidade de informação que pode ser obtida e interpretada pela resposta de um meio material após essa interação [1]. A interpretação eletrônica dessa resposta poderá ser obtida quando a radiação incidente estiver sintonizada em um regime do espectro eletromagnético situado entre o ultravioleta e o visível, enquanto que a resposta vibracional será encontrada quando radiação estiver sintonizada na região do infravermelho. Designa-se por espectroscopia óptica (linear) a determinação e interpretação da resposta de um determinado meio, após a interação com um feixe de luz proveniente de uma fonte de baixa intensidade, sem coerência espacial e policromática [2].

Com a evolução da ciência e tecnologia, fontes de luz intensas, monocromáticas e com elevada coerência espacial foram descobertas e designadas pela sigla LASER do inglês "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation" [3]. Os lasers têm a capacidade de gerar campos eletromagnéticos com uma amplitude comparável à amplitude do campo elétrico entre o núcleo e o elétron de um átomo [4]. No caso da radiação interagir com um meio material em um regime de intensidade tão elevado, a resposta eletrônica do meio poderá ter um comportamento não previsto no regime linear levando, por exemplo, a fenômenos de geração de segundo harmônico ou absorção de dois-fótons, entre outros [5]. A este tipo de fenômenos são chamados efeitos de óptica não linear, em que a respectiva determinação e interpretação dessa resposta denomina-se por espectroscopia óptica não linear [6].

A análise de meios materiais, em particular compostos orgânicos com estruturas π -conjugadas e grupos doadores e/ou aceitadores, revelaram compostos altamente promissores na área da óptica

não linear [6], emergindo assim uma nova classe de aplicações e dispositivos fotônicos que compete diretamente com algumas classes de compostos inorgânicos [7]. Os avanços da engenharia molecular [8] permitiram simplificar e otimizar a estrutura molecular dos compostos orgânicos, tornando-os mais vantajosos em relação à maioria dos compostos inorgânicos [6], neste quesito.

A espectroscopia óptica não linear de vários compostos orgânicos do tipo chalconas [9] e corantes de oxazóis [10] em solução, foi o principal enfoque deste trabalho. Havendo, atualmente, uma forte procura para a concepção e preparação de estruturas moleculares com respostas ópticas não lineares, busca-se, portanto, contribuir com a análise das propriedades da primeira hiperpolarizabilidade molecular e absorção de dois fótons das amostras estudadas. É importante enfatizar que não foi encontrado na literatura, até o momento, qualquer estudo de óptica não linear dos compostos estudados neste trabalho, em meio solvente.

1.2 Estado da arte

A óptica não linear é uma ciência com aproximadamente meio século, em que o seu início se deu logo após a invenção do primeiro laser funcional em 1960 [3]. A descoberta do primeiro efeito óptico não linear foi relatada em 1961, quando Franken e col. mostraram a existência do fenômeno de geração de segundo harmônico em um cristal de quartzo [11]. A absorção de dois fótons, outro efeito óptico não linear, foi previsto por Maria Göppert-Mayer em 1931 [12], sendo confirmado experimentalmente trinta anos depois por Kaiser e Garrett [13]. Estas duas descobertas científicas combinadas com a evolução dos lasers, abriram o caminho para o rápido crescimento da pesquisa experimental na área da óptica não linear. Pesquisas recentes da área deram origem a novas aplicações e dispositivos, como por exemplo, a terapia fotodinâmica [14–17], a limitação-óptica [18–20], o armazenamento de dados ópticos [21–23], a micro-fabricação tridimensional [24–26] e a microscopia de fluorescência excitada via dois fótons [27–29]. A maioria destas aplicações

exploram o potencial que determinados meios materiais, que podem ser orgânicos ou inorgânicos, naturais ou sintéticos, possuem para responder de forma não linear quando um feixe de laser intenso interage sobre eles. Considera-se que essa potencialidade pode ser traduzida em um conjunto de características inerentes aos mesmos, tais como, a presença de elétrons π deslocalizados na sua cadeia molecular, a interação intermolecular entre doadores e aceptores de carga, características de simetria em sua estrutura cristalina no caso de cristais, entre outras [6, 7]. A otimização dessas características permitirá um melhor desempenho da resposta óptica não linear [30], tornando os meios materiais, em particular os compostos orgânicos, mais atrativos, possibilitando a integração destes em dispositivos ou aplicações fotônicas, tais como: cristais orgânicos com a capacidade de gerar o segundo harmônico de luz [31] ou marcadores biológicos fluorescentes via absorção de dois fótons [32].

Dentro dos compostos orgânicos, existem estruturas moleculares mais atrativas do que outras, por exemplo, as estruturas moleculares orgânicas derivadas de chalconas têm sido alvo de vários estudos recentes [33–35] na área da óptica não linear por apresentarem uma maior transparência na faixa do azul do que os compostos do tipo nitroanilina [36, 37], sugerindo que as primeiras possuam um maior potencial de aplicação em dispositivos optoeletrônicos [38]. No que diz respeito ao desenvolvimento de marcadores biológicos fotoluminescentes via absorção de dois fótons, os corantes de oxazóis [10] podem surgir como uma excelente alternativa aos já bem estudados nanocristais de telureto de cádmio (CdTe), que embora apresentem uma elevada absorção de dois fótons [39, 40] e eficiência quântica [41], possuem a grande desvantagem de serem tóxicos [42]. Poderá também equacionar-se a utilização de compostos orgânicos, em particular filmes-finos orgânicos [43], no revestimento de sensores ópticos fazendo uso do fenômeno de limitação óptica [44, 45] para a proteção dos mesmos contra pulsos laser de alta intensidade. Esta aplicação poderá ser implementada no contexto da defesa militar, onde vários equipamentos da classe VARP - Veículo Aéreo Remotamente Tripulado, utilizam sensores ópticos que são cruciais para a navegação e co-

leta de informação. Até o momento foram apresentadas potenciais aplicações, mas na realidade já existem dispositivos comerciais que combinam a óptica não linear e os compostos orgânicos, um desses dispositivos é a impressora tri-dimensional, modelo *Photonic Professional GT*, comercializada pela empresa alemã Nanoscribe GmbH, que combina a técnica de absorção de dois fótons com fotoiniciadores orgânicos.

1.3 Objetivo

O objetivo deste estudo foi determinar experimentalmente os valores da primeira hiperpolarizabilidade molecular e da seção de choque da absorção de dois fótons, utilizando a técnica de espalhamento de hiper-Rayleigh no regime de picosegundo e a técnica varredura-Z no regime de femtosegundo, para os compostos orgânicos do tipo chalconas e corantes de oxazóis em meio solvente. Também foram utilizadas técnicas adicionais de espectroscopia óptica linear para a determinação experimental dos espectros de absorção e emissão, do tempo de vida da fluorescência e da anisotropia de fluorescência.

Para complementar o estudo experimental foram efetuados cálculos químico-quânticos usando a teoria do funcional da densidade implementada através dos programas Gaussian 09 e Dalton, permitindo a comparação entre os valores experimentais e teóricos dos efeitos ópticos lineares e não lineares. Este estudo foi realizado pelo Prof. Dr. Daniel Silva do Departamento de Ciências da Natureza, Matemática e Educação da Universidade Federal de São Carlos e pelo Prof. Dr. Kenji Kamada do *Advanced Industrial Science and Technology* do Japão.

1.4 Estrutura

O conteúdo desta tese será apresentado ao longo de cinco capítulos, incluindo este, com a seguinte organização:

- Neste primeiro capítulo foram apresentadas algumas considerações iniciais que motivaram a realização deste trabalho, para em seguida ser apresentado 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;
- O segundo capítulo abordará de forma sucinta alguns conceitos teóricos, para 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;
- A descrição das amostras estudadas neste trabalho, bem como as técnicas experimentais utilizadas serão abordadas durante o terceiro capítulo;
- Os valores obtidos para a primeira hiperpolarizabilidade molecular e para a seção de choque de absorção de dois fótons das amostras estudadas, vão ser apresentados e discutidos no quarto capítulo;
- No quinto e último capítulo, serão abordadas algumas considerações finais acerca do trabalho, além de estudos futuros que poderão ser realizados com os compostos orgânicos do tipo chalconas e corantes de oxazóis.

Parte II

Fundamentação Teórica

2 Fundamentos de óptica não linear

2.1 Introdução à óptica não linear

Ao contrário dos fenômenos de óptica linear que estão presentes na nossa vida cotidiana, como por exemplo a absorção e a refração da luz, os fenômenos de óptica não linear apenas são possíveis de detectar utilizando um feixe laser intenso [3]. Os dois exemplos citados anteriormente são propriedades ópticas lineares dos materiais que permanecem constantes mesmo após a interação de um feixe de luz de baixa intensidade, como é o caso do feixe de luz gerado por uma lâmpada de um espectrofotômetro. Mas, perante uma intensidade de luz proveniente de um feixe laser intenso, essas propriedades ópticas passam a depender da intensidade da onda eletromagnética, bem como de outras características da mesma, como por exemplo, a sua frequência. A partir do momento em que se atinge esta dependência, entra-se no domínio da óptica não linear [5].

2.2 Oscilador não harmônico

Um dos modelos mais utilizados para explicar a interação da luz com a matéria é o oscilador não harmônico clássico [4, 5]. Neste caso particular o oscilador é um sistema com duas partículas que vai ser perturbado por campo elétrico, proveniente de uma onda eletromagnética, gerada por um laser. A primeira partícula é uma carga negativamente carregada (elétron) com uma massa m_e , interagindo mutuamente com uma carga positivamente carregada (próton) com uma massa m_p , através das forças atrativas de Coulomb (figura 1). No contexto da óptica linear, a força restauradora da mola que confina o elétron é assumidamente linear com a variação do deslocamento entre o elétron e o próton, e é dentro deste contexto que o modelo serve para explicar o conceito de índice de refração e dispersão óptica, sendo utilizado por vários autores [46–48].

Devem ser consideradas duas aproximações para que este modelo possa ser aplicado da forma mais correta ao contexto dos fenômenos ópticos não lineares: na primeira aproximação, assume-se que o próton está aproximadamente fixo no espaço e o elétron oscila livremente à volta dele (modelo de Bohr); na segunda aproximação considera-se que o sistema próton-elétron pode ser tratado como um problema de mecânica clássica entre dois corpos, assumindo que a posição do centro de massa do sistema é aproximadamente constante. Deve-se notar que o modelo em causa, independentemente do nível de aproximações utilizadas, pode sofrer alterações ao adicionarem-se não linearidades da força restauradora do sistema, que por sua vez vão definir a ordem de interações não lineares presentes no sistema [4], isto é, devem ser adicionadas em função da ordem dos efeitos ópticos não lineares a serem estudados. No caso em questão, a força restauradora do sistema é escrita em função de duas constantes elásticas a k_0 e k_1 correspondentes à resposta linear e quadrática da mola, respectivamente, obtendo-se desta forma a equação 2.1.

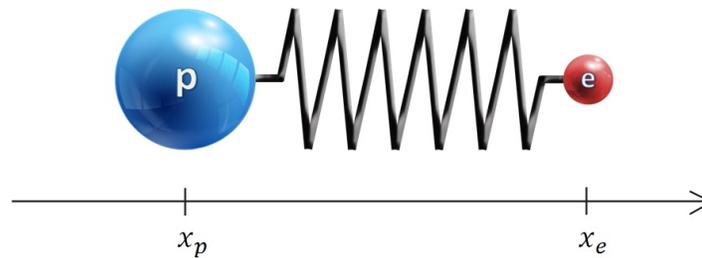


Figura 1 – Ilustração da configuração do modelo físico massa-mola, utilizado para explicar os fenômenos ópticos não lineares.

$$m_e \frac{\partial^2 x_e}{\partial t^2} = -eE(t) - k_0(x_e - x_p) + k_1(x_e - x_p)^2 \quad (2.1)$$

Considerando que o momento do dipolo elétrico (p) é o produto da carga pela distância entre duas partículas carregadas [49], pode-se desta forma enunciar a equação 2.2 que vai descrever o

momento de dipolo elétrico do sistema físico adotado.

$$p = -e(x_e - x_p) \quad (2.2)$$

Pode-se reescrever a equação 2.1 em função do momento do dipolo elétrico, e ao introduzir-se o conceito de massa reduzida do sistema ($m_r = m_e m_p / (m_e + m_p)$) [50], obtém-se a equação 2.3 que descreve o movimento do sistema próton-eletrón.

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} + \frac{k_0}{m_r} p + \frac{k_1}{em_r} p^2 = \frac{e^2}{m_r} E(t) \quad (2.3)$$

Expandindo o momento do dipolo elétrico através de uma série de potências, obtém-se a equação 2.4, onde cada termo da série é proporcional ao campo elétrico aplicado, isto é, o $E(t)$ será proporcional a $p^{(1)}(t)$, $E^2(t)$ será proporcional a $p^{(2)}(t)$ e assim por diante.

$$p(t) = p^{(0)}(t) + p^{(1)}(t) + p^{(2)}(t) + p^{(3)}(t) + \dots \quad (2.4)$$

Ao introduzir-se a expansão do momento do dipolo elétrico (equação 2.4) na equação do movimento do sistema referente ao momento dipolar (equação 2.3), obtém-se a equação diferencial não homogênea e não linear 2.5, que pode ser reescrita até à terceira ordem do momento do dipolo elétrico, dando origem ao sistema de equações 2.6.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 p^{(0)}}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 p^{(1)}}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 p^{(2)}}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 p^{(3)}}{\partial t^2} + \dots \\ & + \frac{k_0}{m_r} p^{(0)} + \frac{k_0}{m_r} p^{(1)} + \frac{k_0}{m_r} p^{(2)} + \frac{k_0}{m_r} p^{(3)} + \dots \\ & + \frac{k_1}{em_r} (p^{(0)} + p^{(1)} + p^{(2)} + p^{(3)} + \dots)(p^{(0)} + p^{(1)} + p^{(2)} + p^{(3)} + \dots) = \frac{e^2}{m_r} E(t) \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 p^{(0)}}{\partial t^2} + \frac{k_0}{m_r} p^{(0)} + \frac{k_1}{em_r} p^{(0)2} &= 0 \\
\frac{\partial^2 p^{(1)}}{\partial t^2} + \frac{k_0}{m_r} p^{(1)} + \frac{k_1}{em_r} 2p^{(0)} p^{(1)} &= \frac{e^2}{m_r} E(t) \\
\frac{\partial^2 p^{(2)}}{\partial t^2} + \frac{k_0}{m_r} p^{(2)} + \frac{k_1}{em_r} \left(2p^{(0)} p^{(2)} + p^{(1)2} \right) &= 0 \\
\frac{\partial^2 p^{(3)}}{\partial t^2} + \frac{k_0}{m_r} p^{(3)} + \frac{k_1}{em_r} \left(2p^{(0)} p^{(3)} + 2p^{(1)} p^{(2)} \right) &= 0
\end{aligned} \tag{2.6}$$

Através da análise individual de cada equação do sistema de equações 2.6, verifica-se que o termo de ordem zero do momento do dipolo elétrico ($p^{(0)}$) é descrito por uma equação diferencial homogênea não linear de segunda ordem, também conhecida como equação de Riccati [51]. Se o sistema físico adotado partir do repouso, as condições iniciais para a resolução da equação serão nulas. Aplicando-se a transformação de Riccati, a solução exata da equação diferencial mostra que a variação do momento de dipolo elétrico de ordem zero é nula. O termo de primeira ordem ($p^{(1)}$) do sistema de equações depende explicitamente do campo elétrico, e substituindo a solução trivial da equação de ordem zero ($p^{(0)}$) obtém-se uma equação diferencial não homogênea de primeira ordem, cuja solução total deverá ser composta como a soma de uma solução homogênea e uma solução particular. A solução homogênea, ou seja, quando não existe fonte, apresenta duas constantes de integração, em que apenas uma parte da solução vai sempre depender das condições iniciais. Este tipo de solução, atendendo ao modelo físico em causa, vai rapidamente tender para zero devido à força restauradora, levando à procura pela solução particular, que deve ter em conta que a oscilação do dipolo elétrico acompanha de algum modo a oscilação da fonte, ou seja, a oscilação do campo elétrico aplicado ao sistema próton-elétron. As soluções para os termos de segunda e terceira ordem do sistema de equações diferenciais precisam ser resolvidas tendo em conta as soluções anteriores. As soluções exatas das equações diferenciais serão mostradas na seção 2.3.

É importante notar que na equação do movimento do dipolo elétrico (equação 2.3) não se considerou nenhuma força de atrito, mas para que o modelo físico esteja em conformidade com a rea-

lidade de alguns fenômenos ópticos, como por exemplo a absorção linear [48] e não linear [4], será necessário considerar uma força de amortecimento que vai agir em sentido contrário ao movimento de oscilação do dipolo elétrico. De acordo com alguns autores [4, 5], a força de amortecimento (F_a) é diretamente proporcional à quantidade de movimento do sistema, em que a constante de proporcionalidade é o dobro do coeficiente de amortecimento ($\Gamma = 2\gamma$).

$$F_a = -\Gamma \frac{\partial p}{\partial t} \quad (2.7)$$

Ao ser considerada a força de amortecimento no modelo proposto, a equação 2.3 deverá ser reescrita pela equação 2.8.

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} + \Gamma \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{k_0}{m_r} p + \frac{k_1}{em_r} p^2 = \frac{e^2}{m_r} E(t) \quad (2.8)$$

Através do mesmo procedimento utilizado anteriormente para escrever a equação diferencial não homogênea e não linear (equação 2.5) pode-se escrever a nova equação diferencial (equação 2.9) e o consequente sistema de equações até à terceira ordem do campo elétrico (equação 2.10), com as respectivas componentes do amortecimento.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 p^{(0)}}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 p^{(1)}}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 p^{(2)}}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 p^{(3)}}{\partial t^2} + \dots \\ & + \Gamma \frac{\partial p^{(0)}}{\partial t} + \Gamma \frac{\partial p^{(1)}}{\partial t} + \Gamma \frac{\partial p^{(2)}}{\partial t} + \Gamma \frac{\partial p^{(3)}}{\partial t} + \dots \\ & + \frac{k_0}{m_r} p^{(0)} + \frac{k_0}{m_r} p^{(1)} + \frac{k_0}{m_r} p^{(2)} + \frac{k_0}{m_r} p^{(3)} + \dots \\ & + \frac{k_1}{em_r} (p^{(0)} + p^{(1)} + p^{(2)} + p^{(3)} + \dots)(p^{(0)} + p^{(1)} + p^{(2)} + p^{(3)} + \dots) = \frac{e^2}{m_r} E(t) \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 p^{(0)}}{\partial t^2} + \Gamma \frac{\partial p^{(0)}}{\partial t} + \frac{k_0}{m_r} p^{(0)} + \frac{k_1}{em_r} p^{(0)2} &= 0 \\
\frac{\partial^2 p^{(1)}}{\partial t^2} + \Gamma \frac{\partial p^{(1)}}{\partial t} + \frac{k_0}{m_r} p^{(1)} + \frac{k_1}{em_r} 2p^{(0)} p^{(1)} &= \frac{e^2}{m_r} E(t) \\
\frac{\partial^2 p^{(2)}}{\partial t^2} + \Gamma \frac{\partial p^{(2)}}{\partial t} + \frac{k_0}{m_r} p^{(2)} + \frac{k_1}{em_r} \left(2p^{(0)} p^{(2)} + p^{(1)2} \right) &= 0 \\
\frac{\partial^2 p^{(3)}}{\partial t^2} + \Gamma \frac{\partial p^{(3)}}{\partial t} + \frac{k_0}{m_r} p^{(3)} + \frac{k_1}{em_r} \left(2p^{(0)} p^{(3)} + 2p^{(1)} p^{(2)} \right) &= 0
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Como já referido anteriormente, as soluções das equações diferenciais para os termos de primeira, segunda e terceira ordem do momento do dipolo elétrico, com e sem o coeficiente de amortecimento, serão enunciadas na seção 2.3, onde se poderá analisar a importância de considerar-se, ou não, a força de amortecimento em determinados fenômenos ópticos não lineares.

2.3 Polarização e susceptibilidade elétrica não linear

A origem da fonte das equações diferenciais não homogêneas, apresentadas na seção 2.2, é a radiação eletromagnética proveniente de um feixe laser, em que a componente responsável pela perturbação do sistema próton-elétron é a componente elétrica. Ao considerar-se que o campo elétrico oscila periodicamente ao longo do tempo, pode-se enunciar o mesmo através da equação 2.11, em que E_ω e ω são a sua amplitude e frequência, respectivamente.

$$E(t) = E_\omega \sin(\omega t) \tag{2.11}$$

Ao substituir-se a equação 2.11 na equação diferencial de primeira ordem do sistema de equações 2.6, obtém-se a sua solução particular enunciada pela equação 2.12. Esta solução só possui sentido físico caso o denominador não se anule, ou seja, se a razão entre a constante k_0 da mola e a

massa reduzida do sistema m_r for diferente do quadrado da radiação eletromagnética incidente ω^2 .

$$p^{(1)} = \frac{\frac{e^2}{m_r}}{\frac{k_0}{m_r} - \omega^2} E_\omega \sin(\omega t) \quad \text{com} \quad \omega^2 \neq \frac{k_0}{m_r} \quad (2.12)$$

Por uma questão de simplificação, nas próximas equações a razão entre a constante da mola e a massa reduzida do sistema vai aparecer definida pela variável Ω^2 , designando-se por frequência natural (ou de ressonância) do sistema. Para um material com determinada densidade de polarização N , a relação entre a densidade de polarização, ou simplesmente polarização, é definida pela equação 2.13, seguindo a convenção de unidades do sistema internacional [48], em que χ é a função resposta do sistema ou susceptibilidade elétrica do meio. A equação 2.15 enuncia como a polarização de primeira ordem se relaciona com a susceptibilidade elétrica de primeira ordem.

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (2.13)$$

$$P^{(1)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) E_\omega \sin(\omega t) \quad (2.14)$$

Resolvendo a equação 2.14 em ordem a $\chi^{(1)}$ vai surgir de forma explícita a equação 2.15 que enuncia a função susceptibilidade elétrica de primeira ordem, ou seja, a resposta óptica linear de um meio material com uma frequência própria de ressonância (Ω), sujeito a uma determinada frequência de excitação (ω).

$$\begin{aligned} \chi^{(1)}(\omega) &= \chi^{(1)}(-\omega; \omega) \\ &= \frac{N e^2}{\epsilon_0 m_r} \frac{1}{(\Omega^2 - \omega^2)} \end{aligned} \quad (2.15)$$

A solução particular para o termo de segunda ordem do momento do dipolo elétrico é apresentada na equação 2.16, enquanto que a densidade de polarização do meio e a susceptibilidade

elétrica de segunda ordem, também em unidades do sistema internacional, são expressas pelas equações 2.17 e 2.18, respectivamente.

$$p^{(2)}(\omega) = -\frac{k_1 e^3}{2k_0 m_r^2} \frac{1}{(\Omega^2 - \omega^2)} E_\omega^2 + \frac{k_1 e^3}{2m_r^3} \frac{1}{(\Omega^2 - \omega^2)(\Omega^2 - 4\omega^2)} E^2 \omega + \frac{k_1 e^3}{2m_r^3} \frac{1}{(\Omega^2 - \omega^2)} E_\omega^2 \sin^2(\omega t) \quad (2.16)$$

$$P^{(2)}(t) = P_0^{(2)} + P_{2\omega}^{(2)} \sin(\omega t) \quad (2.17)$$

$$= \epsilon_0 \chi^{(2)}(0; \omega, -\omega) E_\omega E_\omega + \epsilon_0 \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) E_\omega E_\omega \sin(2\omega),$$

$$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{N k_1 e^3}{\epsilon_0 m_r^3} \frac{1}{(\Omega^2 - \omega^2)(\Omega^2 - 4\omega^2)} \quad (2.18)$$

A expressão da susceptibilidade elétrica de segunda ordem (eq. 2.18) mostra que para ressonâncias de um fóton, as não linearidades são amplificadas sempre que a frequência de ressonância for aproximadamente igual à frequência ($\omega \approx \Omega$) e quando o dobro da frequência for aproximadamente igual à frequência de ressonância ($2\omega \approx \Omega$). Da teoria eletromagnética, sabe-se que um dipolo elétrico oscilando com uma determinada frequência, por exemplo 2ω , também emite radiação nessa mesma frequência [48], logo ao aplicar-se esse fenômeno ao caso particular descrito pela equação 2.18, a função reposta do meio vai gerar luz no dobro da frequência angular da luz incidente, verificando-se o primeiro fenômeno físico estudado neste trabalho, ou seja, a geração de segundo harmônico.

Ao determinar-se a solução particular para o termo de terceira ordem do dipolo elétrico, pode-se escrever a susceptibilidade de terceira ordem que descreve a absorção de dois fótons, da seguinte forma:

$$\chi^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega) = \frac{N k_1 e^4}{\epsilon_0 m_r^3} \frac{1}{(\Omega^2 - \omega^2)^2 (\Omega^2 - \omega^2)^2} \quad (2.19)$$

Pode-se, a partir deste momento, enunciar a densidade da polarização elétrica através da equação 2.20 [4], em que as variáveis $\chi_{\mu\alpha}^{(1)}$, $\chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}$ e $\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}$ são tensores de segunda, terceira e quarta ordem, respectivamente, que representam a resposta de um meio material ao ser aplicado um campo elétrico.

$$\begin{aligned} P_\mu(\omega_\sigma) = & \epsilon_0 \left[\chi_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega_\sigma; \omega_\sigma) E_\alpha(\omega_\sigma) + \right. \\ & + \chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) E_\alpha(\omega_1) E_\beta(\omega_2) + \\ & \left. + \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_\alpha(\omega_1) E_\beta(\omega_2) E_\gamma(\omega_3) + \dots \right], \end{aligned} \quad (2.20)$$

Ainda não foi considerado o coeficiente de amortecimento nas equações da polarização e da susceptibilidade elétrica apresentadas até o momento, implicando que estas são válidas apenas para processos em que a frequência do feixe laser é diferente da frequência de ressonância do sistema, o que não traduz a realidade dos processos físicos de absorção linear e não linear. Torna-se, então, necessário encontrar as soluções das equações diferenciais de primeira, segunda e terceira ordem do sistema de equações 2.10 que levam em conta o coeficiente de amortecimento, para isso aplica-se o procedimento análogo ao utilizado na determinação das equações 2.15, 2.18 e 2.19, para as novas equações 2.21, 2.22 e 2.23, que descrevem o mais corretamente possível todos os fenômenos ópticos envolvidos neste trabalho, ou seja, a absorção óptica linear, não linear e a geração do segundo harmônico, respectivamente. A presença de mais um termo, no caso uma variável complexa, no denominador dessas equações, faz com que matematicamente seja possível analisar a resposta de um determinado meio material quando a frequência de excitação do mesmo é igual à sua frequência de ressonância. Segundo um dos autores mais consagrados [5] no campo da

óptica não linear, ainda que esse termo seja necessário, não é totalmente aceitável.

$$\begin{aligned}\chi^{(1)}(\omega) &= \chi^{(1)}(-\omega; \omega) \\ &= \frac{N e^2}{\epsilon_0 m_r} \frac{1}{(\Omega^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega)}\end{aligned}\quad (2.21)$$

$$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{N k_1 e^3}{\epsilon_0 m_r^2} \frac{1}{(\Omega^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega)^2 (\Omega^2 - 4\omega^2 - 4i\gamma\omega)} \quad (2.22)$$

$$\chi^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega) = \frac{N k_1 e^4}{\epsilon_0 m_r^3} \frac{1}{(\Omega^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega)^3 (\Omega^2 + \omega^2 + 2i\gamma\omega)} \quad (2.23)$$

2.4 Propagação de uma onda eletromagnética

Esta seção irá abordar, finalmente, a propagação da radiação eletromagnética que interage com o meio, através das equações 2.24, 2.25, 2.26 e 2.27, conhecidas como as equações de Maxwell, que em conjunto com as relações constitutivas (equações 2.28 e 2.29) vão ser a base para a determinação da equação da propagação da onda eletromagnética [49]. A densidade de cargas livres é representada por $\rho(\vec{r}, t)$ e sua correspondente densidade da corrente elétrica por $\vec{J}(\vec{r}, t)$. As duas componentes da radiação eletromagnética, o campo elétrico $\vec{E}(\vec{r}, t)$ e o campo magnético $\vec{B}(\vec{r}, t)$, juntamente com os seus vetores de deslocamento $\vec{D}(\vec{r}, t)$ e $\vec{H}(\vec{r}, t)$, respectivamente, estão ligados pela densidade de polarização elétrica $\vec{P}(\vec{r}, t)$ e magnética $\vec{M}(\vec{r}, t)$ através das relações constitutivas.

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.24)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{J}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.25)$$

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) \quad (2.26)$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.27)$$

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{P}(\vec{r}, t) \quad (2.28)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t) + \vec{M}(\vec{r}, t) \quad (2.29)$$

Caso o meio material a ser estudado não possua cargas livres e seja um meio não magnético, como por exemplo, um composto orgânico, a densidade de cargas livres pode ser considerada nula ($\rho(\vec{r}, t) = 0$) implicando que a densidade de corrente elétrica também o seja ($\vec{J}(\vec{r}, t) = 0$). Estas duas considerações são fundamentais para que se obtenha a correta equação da propagação da onda eletromagnética, no contexto da óptica não linear, para meios materiais não magnéticos. Ao aplicar-se o operador ∇ à lei de Faraday (equação 2.24) obtém-se a seguinte equação:

$$\begin{aligned} \nabla \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) &= \nabla \times \left[-\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \right] \\ &= -\frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \vec{B}(\vec{r}, t) \\ &= -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) \\ &= -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \\ &= -\mu_0 \left(\epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 \vec{P}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \right) \end{aligned} \quad (2.30)$$

Pode-se reescrever a equação 2.30 em função da velocidade da luz (c) ao utilizar-se a equação 2.31, que enuncia a relação da velocidade da luz com os coeficientes de permeabilidade magnética (μ_0) e permissividade elétrica (ϵ_0) no vácuo.

$$c = \sqrt{\frac{1}{\epsilon_0 \mu_0}}, \quad (2.31)$$

Ao substituir-se a equação 2.31 em 2.30, obtém-se a equação diferencial 2.32, designada a partir deste momento como a equação de propagação da onda eletromagnética no vácuo, ou simplesmente equação da onda, no domínio do tempo. Esta equação diferencial apresenta do seu lado esquerdo a parte homogênea da equação de onda para a propagação das ondas eletromagnéticas no vácuo, enquanto que do lado direito aparece o termo que descreve a alteração da onda devido à interação da luz com a matéria, também no vácuo. A polarização, que aparece como a fonte da equação diferencial, surge escrita em função do espaço (\vec{r}) e tempo (t), ao invés de estar escrita no domínio da frequência (ω) como foi discutida e apresentada na seção 2.3.

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (2.32)$$

Nas seções anteriores, verificou-se que a polarização pode ter termos lineares e não lineares (equação 2.17), em função do efeito óptico a ser estudado, significando que se pode enunciar a polarização através da equação 2.33, em que o primeiro termo do somatório ($k = 1$) corresponde à polarização de primeira ordem (polarização no regime da óptica linear) e os termos seguintes ($k > 1$) vão corresponder às polarizações de ordem superior a um, ou seja, às polarizações no regime da óptica não linear, ou simplesmente, às polarizações não lineares.

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \sum_{k=1}^{\infty} \vec{P}^{(k)}(\vec{r}, t) \quad (2.33)$$

Para uma maior concordância, em termos físicos e matemáticos, para com os capítulos anteriores, pode-se escrever a equação de onda no domínio da frequência, uma situação útil na área da óptica não linear, visto que muitos dos problemas são devidamente e convenientemente descritos como estáticos, isto é, no caso em que a dependência da frequência é simplesmente reduzida à interação entre frequências discretas do espectro eletromagnético [4]. O primeiro passo para essa mudança implica transformar o campo elétrico do domínio do tempo para o domínio da frequência, utilizando as propriedades da integral de Fourier (equação 2.34). Ao substituir nessa integral as relações de transformação da derivada de Fourier (equações 2.35 e 2.36) [52], consegue-se enunciar o campo elétrico no domínio da frequência (equação 2.37). Depois de utilizar-se mesmo procedimento para a polarização, basta substituir as novas funções do campo elétrico e polarização no domínio da frequência na equação 2.32, obtendo-se a equação 2.38 que descreve a propagação da onda eletromagnética no domínio da frequência.

$$E_\alpha(t) = \int_{-\infty}^{\infty} E_\alpha(\omega) e^{-i\omega t} d\omega = \mathfrak{F}^{-1}[E_\alpha](t) \quad (2.34)$$

$$\mathfrak{F}[f'(t)](\omega) = -i\omega \mathfrak{F}[f(t)](\omega) \quad (2.35)$$

$$\mathfrak{F}[f''(t)](\omega) = \omega^2 \mathfrak{F}[f(t)](\omega) \quad (2.36)$$

$$E_\alpha(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E_\alpha(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau = \mathfrak{F}^{-1}[E_\alpha](\omega) \quad (2.37)$$

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r}, \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\vec{r}, \omega) = \mu_0 \vec{P}(\vec{r}, \omega) \quad (2.38)$$

Existem duas considerações fundamentais, no que diz respeito à propagação de uma onda eletromagnética plana [4]:

- A onda propaga-se num plano infinito e unidirecionalmente;
- A onda varia lentamente no tempo e espaço para um determinado comprimento de onda fixo.

A primeira consideração implica que o campo elétrico propaga-se perpendicularmente a um dos eixos, por exemplo, o eixo z , desta forma o campo elétrico pode ser expresso apenas em função de uma única coordenada de propagação ($E(z, \omega)$) cuja sua direção só poderá ser em $+z$ ou $-z$. A segunda consideração é conhecida pela sigla SVEA, do inglês "Slow Varying Envelope Approximation", implicando que a onda eletromagnética tenha uma variação temporal e espacial muito menor do que o seu comprimento de onda [53], como está ilustrado na figura 2.

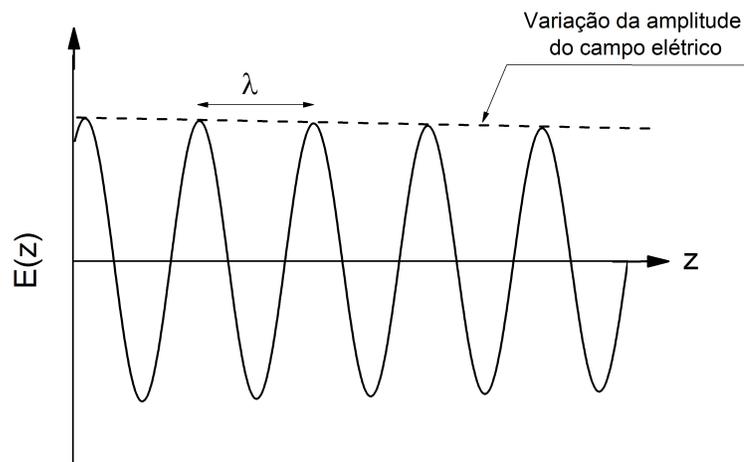


Figura 2 – A variação da amplitude do campo elétrico na direção $+z$ é muito menor do que a sua oscilação entre picos.

2.5 Efeitos ópticos não lineares de segunda e terceira ordem

Após a formulação matemática, apresentada nas seções 2.2, 2.3 e 2.4, que descreve os efeitos ópticos não lineares da geração de segundo harmônico e da absorção de dois fótons, pode verificar-se agora quais as condições laboratoriais necessárias para a detecção de respostas ópticas não lineares. Para tal, parte-se do princípio que a resposta óptica não linear de um determinado meio material poderá estar relacionada com a existência de um dos seguintes parâmetros:

- Existem respostas ópticas não lineares onde vai ser necessário uma ressonância entre a radiação eletromagnética e algum modo de oscilação natural do meio;
- O feixe proveniente dessa radiação eletromagnética terá de ser suficientemente intenso para que se possa mensurar o efeito óptico não linear.

A ressonância pode ocorrer em intervalos isolados do espectro eletromagnético, tais como:

- Em frequências correspondentes ao regime UV-VIS ($\approx 10^{15} s^{-1}$) em que a oscilação do dipolo elétrico é devida à transição eletrônica do meio;
- Na região do infravermelho com uma frequência de aproximadamente $10^{13} s^{-1}$, em que o meio material passa a ter uma resposta correspondente aos seus modos vibracionais;
- Na região de frequências entre o infravermelho e microondas ($\approx 10^{11} s^{-1}$) em que a resposta do meio é devido ao seu modo rotacional.

Antes da passagem aos fenômenos ópticos não lineares, é importante lembrar que qualquer um destes processos de ressonância podem ser considerados processos de um fóton ao utilizar-se uma fonte eletromagnética de baixa intensidade. A absorção linear, é um exemplo típico de um processo envolvendo apenas um fóton, neste caso a absorção deste (figura 3a), mas também poderá existir a emissão de um fóton durante a transição eletrônica do primeiro estado excitado para o estado fundamental, como está ilustrado na figura 3b. O processo da absorção de um fóton pode

ser descrito matematicamente pela equação 2.39, em que existe a relação entre o coeficiente de absorção linear (α_{A1F}) e a parte imaginária da função susceptibilidade elétrica de primeira ordem [48].

$$\alpha_{A1F}(\omega) \propto \text{Im}(\chi^{(1)}(-\omega; \omega)) \quad (2.39)$$

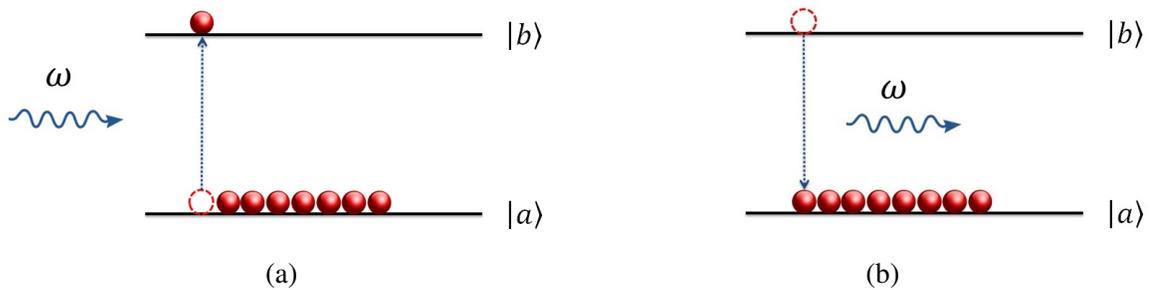


Figura 3 – Diagrama simplificado de energia para o efeito de a) absorção de um fóton. Caso exista uma transição radiativa para o estado fundamental b) será emitido um fóton.

Os processos envolvendo mais de um fóton, designados por processos multifotônicos, são detectados com a utilização, por exemplo, de lasers intensos. Os capítulos 2.5.1 e 2.5.2 vão exemplificar os fenômenos de geração de segundo harmônico e o efeito de absorção de dois fótons, que correspondem aos efeitos ópticos não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente.

2.5.1 Geração de segundo harmônico

O fenômeno de geração de segundo harmônico é considerado como um processo de dois fótons, significando que dois fótons com a mesma frequência ω interagem com o meio e se combinam para gerar um novo fóton com o dobro da frequência 2ω , como está ilustrado na figura 4.

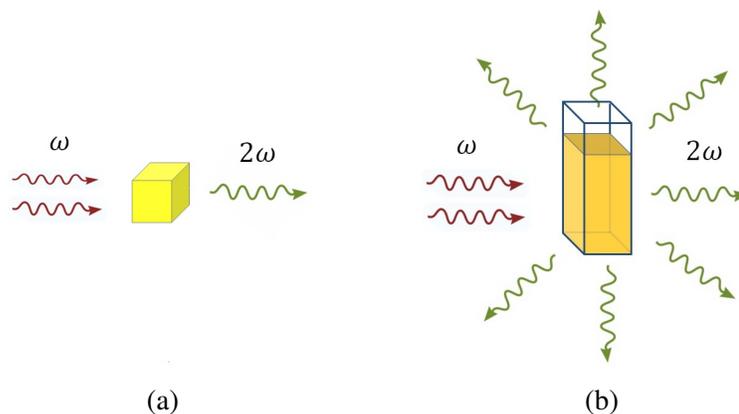


Figura 4 – Ilustração de um processo de dois fótons de frequência ω quando incidem em meio não linear do tipo a) cristal de fosfato monopotássico e do tipo b) cubeta com solução de para-nitroanilina, gerando um fóton com o dobro da frequência 2ω

Por exemplo, se os compostos orgânicos utilizados neste trabalho forem excitados com um feixe laser sintonizado na frequência equivalente ao comprimento de onda de 1064 nm e for detetada um espalhamento de luz com uma frequência equivalente ao comprimento de onda de 532 nm, significa que o meio tem a capacidade de espalhar luz no segundo harmônico da radiação incidente. O diagrama de energia simplificado deste processo de óptica não linear, envolvendo dois fótons, está representada na figura 5.

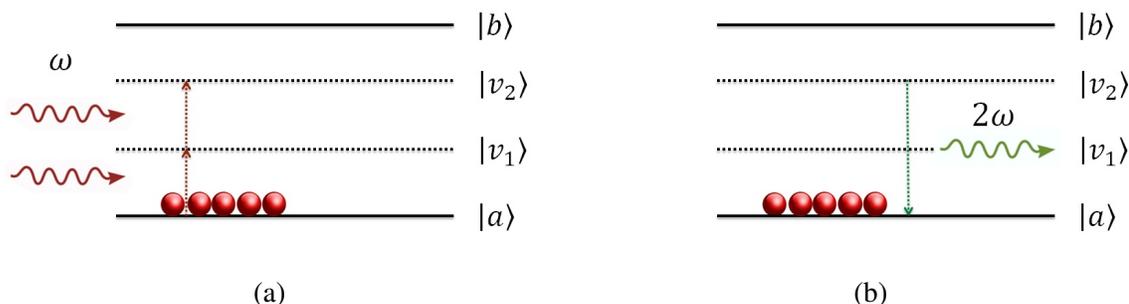


Figura 5 – Diagrama simplificado de energia correspondente ao fenômeno de geração de segundo harmônico, em que existe a) combinação de dois fótons com a mesma frequência, para em seguida aniquilarem-se, gerando b) um fóton com o dobro da frequência dos fótons iniciais.

As duas linhas sólidas da figura 5 representam o nível de energia do estado fundamental $|a\rangle$ e o primeiro estado excitado $|b\rangle$ de um determinado sistema molecular, enquanto que as linhas

pontilhadas $|v\rangle_1$ e $|v\rangle_2$ representam níveis de energia designados por níveis de energia virtuais, que podem ser interpretados do ponto de vista quântico, como sendo a aniquilação de dois fótons com a mesma frequência angular ω , cuja energia não corresponde a nenhuma transição entre orbitais moleculares, enquanto que de forma quase imediata existe a criação de um novo fóton com o dobro da frequência angular 2ω . O efeito de GSH é um processo paramétrico [5], e é um caso particular da geração de soma de frequências ($\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$) com $\omega_1 = \omega_2$ [4], exatamente foi enunciado pela equação 2.22.

A relação entre a susceptibilidade elétrica de segunda ordem (equação 2.22) e a primeira hiperpolarizabilidade molecular β é descrita pela equação 2.40 [54].

$$\beta(\omega) \propto \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \quad (2.40)$$

2.5.2 Absorção de dois fótons

Um outro processo de dois fótons é a absorção de dois fótons, em que acontece a absorção simultânea de dois fótons de frequências idênticas ω que excitam um sistema molecular, por exemplo, do seu estado fundamental $|a\rangle$, para um primeiro estado excitado $|b\rangle$, passando por um estado de energia virtual $|v\rangle$. A diferença de energia entre os estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ é igual à soma das energias dos dois fótons absorvidos. Por exemplo, se um determinado composto tiver a sua banda de absorção de menor energia centrada no comprimento de onda de 350 nm e ao ser excitado com um feixe laser sintonizado no comprimento de onda de aproximadamente 700 nm conseguir absorver parte do feixe, significa que pode ser determinado experimentalmente o coeficiente de absorção de dois fótons que se vai relacionar com a parte imaginária da susceptibilidade elétrica de terceira ordem

(equação 2.41) [53].

$$\alpha_{A2F}(\omega) \propto \text{Im}(\chi^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega)) \quad (2.41)$$

O processo de absorção de dois fótons pode ser representado pelo diagrama simplificado de energia mostrado na figura 6.

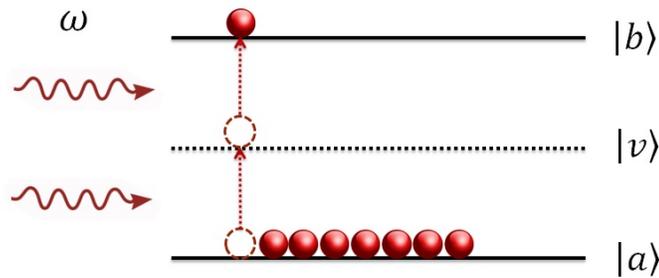


Figura 6 – Diagrama de energia simplificado para a absorção de dois fótons. As linhas sólidas representam os estados de energia reais, enquanto que a linha pontilhada corresponde ao estado de energia virtual.

É importante esclarecer que a absorção de dois fótons é considerado como um processo simultâneo, mas na realidade poderá existir um desfasamento temporal entre os dois fótons envolvidos durante essa transição eletrônica. Do ponto de vista da mecânica quântica o desfasamento temporal entre os dois fótons envolvidos é permitido pelo princípio de incerteza de Heisenberg, em particular pela razão entre a constante reduzida de Planck e a diferença entre os estados de energia da transição eletrônica $(\frac{\hbar}{\Delta E})$ [55].

À semelhança do processo de absorção de um fóton, caso a transição do nível de energia do primeiro estado excitado $|b\rangle$ para o nível de energia fundamental $|a\rangle$ seja radiativa um fóton será emitido e poderá observar-se a emissão de fluorescência de um composto via absorção simultânea de dois fótons. A figura 7 mostra um determinado composto em solução sendo excitado via um e dois fotóns. A iluminação superior mostra a emissão de fluorescência quando o composto é excitado no comprimento de onda de 532 nm, 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, ou seja, quando é excitado via dois fótons.

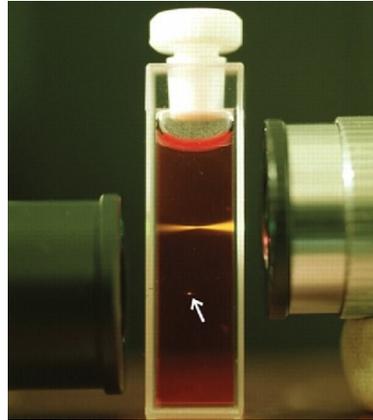


Figura 7 – Emissão de fluorescência via um fóton (iluminação superior) e via dois fótons (seta). Fonte: Homma, Ryota, et al. "Wide-field and two-photon imaging of brain activity with voltage-and calcium-sensitive dyes." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences* 364.1529 (2009): 2453-2467.

2.5.3 Outros efeitos de óptica não linear

Além dos fenômenos descritos nos capítulos 2.5.1 e 2.5.2, existem outros fenômenos de óptica não linear, que apesar de não serem utilizados neste trabalho serão abordados de forma sucinta neste capítulo.

Começando pela resposta óptica não linear de segunda ordem representada pela susceptibilidade elétrica $\chi^{(2)}$ existe um fenômeno designado por efeito eletro-óptico que consiste em aplicar no meio material um campo elétrico estático E_{DC} e um feixe laser, em que o campo elétrico tem a capacidade de alterar o índice de refração do meio. Caso a variação do índice de refração do meio tenha um comportamento linear com o aumento da amplitude do E_{DC} , o efeito é conhecido por efeito de Pockels [4], podendo ser usado como um mecanismo para gerar radiação laser com uma taxa de repetição da ordem dos terahertz [56, 57].

No que diz respeito à resposta óptica não linear de terceira ordem, que neste caso envolve a susceptibilidade elétrica $\chi^{(3)}$, pode existir um fenômeno de geração de terceiro harmônico, onde

três fótons com a mesma frequência ω podem interagir com o meio material gerando um novo fóton com o triplo da frequência 3ω [58, 59]. Um outro fenômeno é designado por efeito Kerr óptico, similar ao efeito Pockels, mas neste caso a variação do índice de refração do meio material apresenta uma variação quadrática com o aumento da amplitude do E_{DC} aplicado [60, 61]. A Tabela 1 mostra alguns fenômenos de ONL e a relação existente entre as frequências dos fótons finais com os iniciais [4].

Tabela 1 – Alguns efeitos de ONL com as suas respectivas frequências próprias da susceptibilidade elétrica.

Processo óptico	Ordem n	$\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n$
Absorção/emissão linear e índice de 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	$\omega; 0, 0, \omega_S$
Índice de refração dependente da intensidade	3	$-\omega; \omega, -\omega, \omega$
Absorção/emissão de dois fótons	3	$-\omega; -\omega, \omega, \omega$

2.6 Efeitos de óptica não linear em compostos orgânicos

Um composto orgânico é basicamente uma estrutura molecular com ligações que podem ser simples, duplas ou triplas entre átomos, em que a maioria desses átomos são átomos de carbono e hidrogênio [62]. A título de exemplo, os compostos benzeno (figura 8a), naftaleno (figura 8b) e o antraceno (figura 8c) são compostos orgânicos cujas suas estruturas moleculares possuem ligações simples e duplas, apenas com átomos de carbono e hidrogênio.

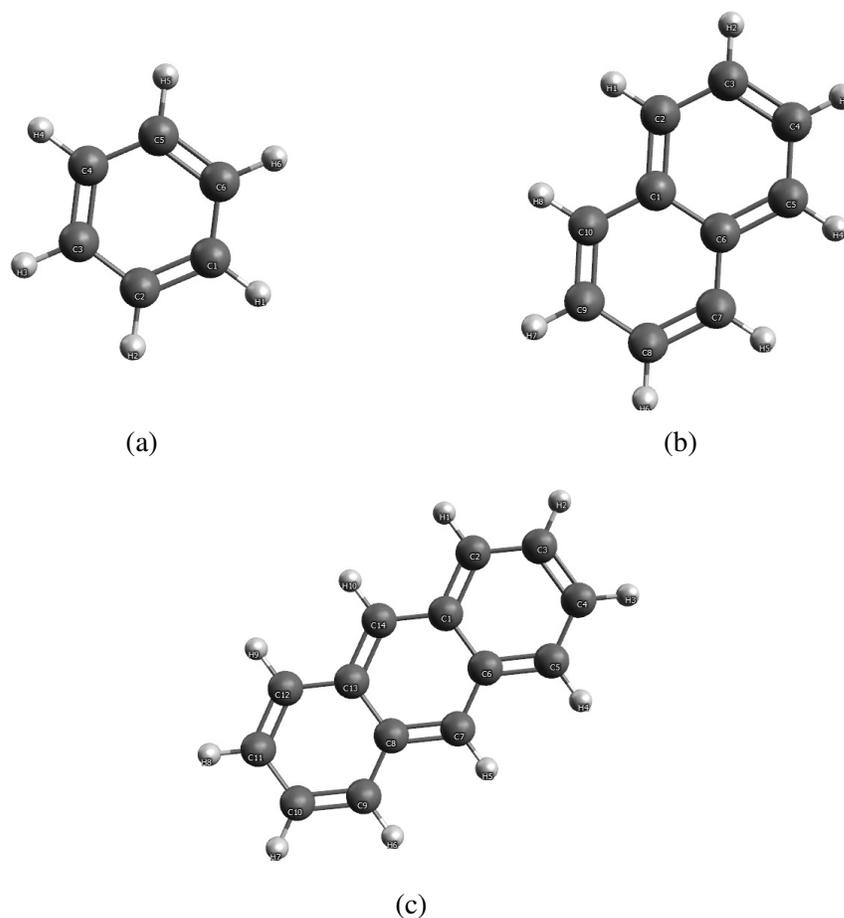


Figura 8 – Estruturas de Kékule do a) Benzeno, b) Naftaleno e c) Antraceno. As esferas sólidas de cor cinzento escuro e cinzento claro representam os átomos de carbono e hidrogênio, respectivamente.

O Benzeno possui seis orbitais moleculares do tipo p orientados perpendicularmente ao plano molecular (figura 9a). A sobreposição dos orbitais faz com que os elétrons deixem de orbitar na sua trajetória original e passem a orbitar paralelamente ao plano molecular (figura 9b). A alteração da órbita por parte dos elétrons designa-se por sistema de elétrons π deslocalizado [6], designando-se a partir deste momento simplesmente por nuvem eletrônica. Quando a radiação eletromagnética incidente tem intensidade suficiente para deformar a nuvem eletrônica uma resposta não linear poderá surgir dando origem aos fenômenos de óptica não linear. Quanto mais longa a nuvem eletrônica for, mais liberdade existe para a sua deformação e provavelmente os efeitos não lineares serão engrandecidos. Estruturas moleculares com uma longa extensão de ligação duplas ou triplas

alternadas com ligações simples, são chamadas de estruturas conjugadas.

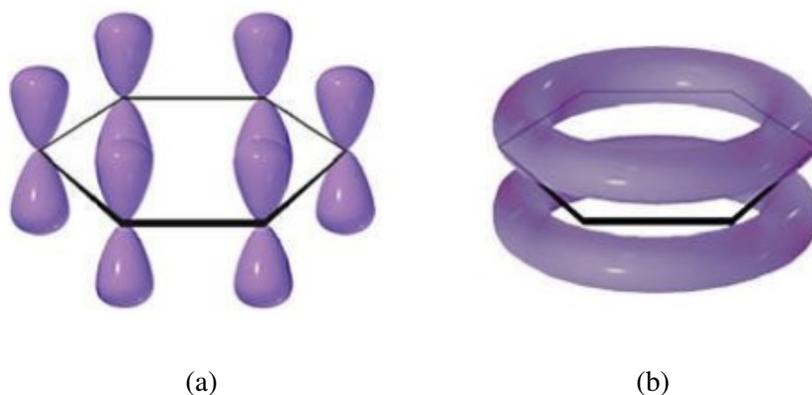


Figura 9 – Orbitais do Benzeno: a) seis orbitais p com orientação perpendicular ao plano da molécula e b) sobreposição dos orbitais formando um sistema de elétrons- π deslocalizado. Fonte: Referência [62].

A procura por grandes amplitudes de respostas ópticas não lineares implica, de uma forma geral, a síntese de compostos orgânicos com longas estruturas conjugadas, mas não significa que compostos orgânicos com estruturas conjugadas de extensões curtas não sejam relevantes para o desenvolvimento de dispositivos ou aplicações que envolvam respostas óptica não lineares, tudo depende do objetivo desses dispositivos ou aplicações. Por exemplo, uma aplicação que envolva marcadores orgânicos fluorescentes via absorção de dois fótons pode ser realizada com compostos do tipo oxazóis di- ou trissubstituídos [10,63] que possuem claramente uma estrutura conjugada relativamente curta (figura 10). O composto ideal será sempre aquele que responder da melhor forma às características da função a desempenhar, tendo em conta o quesito de engenharia molecular economicamente viável, isto é, sínteses com rotas simples e eficientes, sempre que possível.

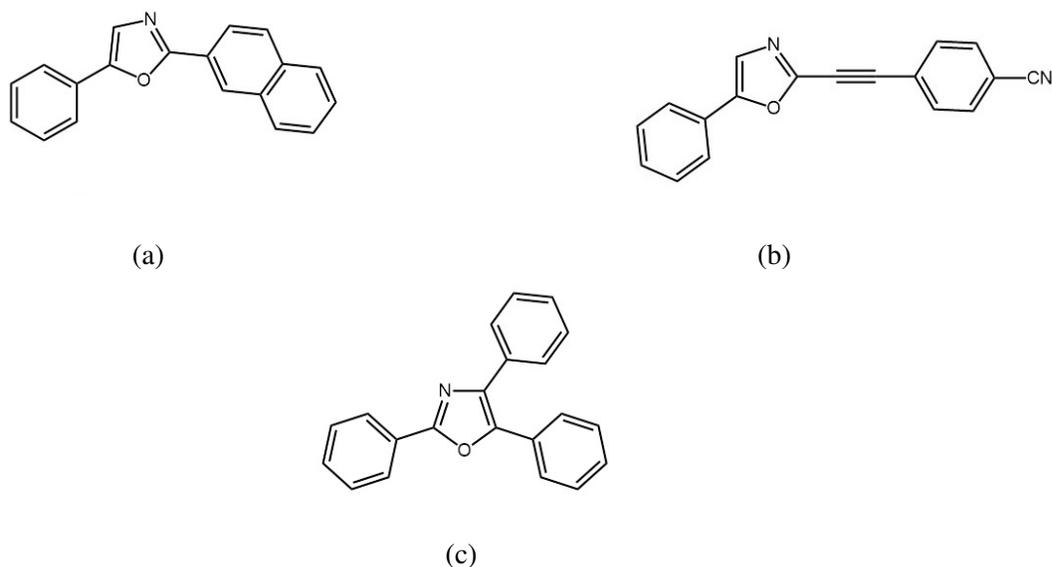


Figura 10 – Exemplos de compostos orgânicos com estruturas conjugadas relativamente curtas. Oxazol a) di-substituído sem grupo de doadores ou aceitadores laterais, b) di-substituído com grupo de doadores laterais e c) tri-substituído sem grupo de doadores ou aceitadores

Existem outros fatores que podem influenciar a amplitude da resposta óptica não linear, tais como, a planaridade da estrutura molecular e a inclusão de grupos doadores ou aceitadores de elétrons na respectiva estrutura. No contexto deste trabalho, esse tipo de grupos vão ser designados como grupos substituintes ou grupos substituintes laterais, visto que o núcleo da estrutura molecular vai ser modificada nas suas extremidades. Ao colocarem-se grupos substituintes com capacidade de doar ou aceitar elétrons nos extremos do núcleo da estrutura molecular, vai existir uma tendência natural para a criação de duas densidades de cargas distintas, implicando um aumento da amplitude do dipolo elétrico permanente (p_{perm}) e conseqüentemente um aumento do dipolo elétrico total (p_{total}) como demonstra a equação 2.42.

$$p_{total}(\omega) = p_{perm} + p_{ind}(\omega) \quad (2.42)$$

A planaridade molecular deve ser discutida em conjunto com os grupos substituintes, sejam estes laterais ou não, uma vez que a interação eletrostática entre os respectivos grupos vai modificar a geometria da estrutura molecular podendo reduzir a extensão da nuvem eletrônica e afetar a

amplitude da resposta óptica não linear através de torsões. As torsões serão mínimas quanto maior a rigidez da estrutura molecular e quando a interação entre as densidades de carga não é suficiente para criar torsões com amplitude suficiente para reduzir a extensão da nuvem eletrônica. Um exemplo de torsão reduzida está ilustrado na figura 11, onde o núcleo do composto é um benzeno que sofre duas alterações, introduzindo-se dois grupos substituintes. O grupo metóxi ($-OCH_3$) sozinho ou combinado com o grupo hidróxi ($-OH$) não geram nenhum tipo de torsão significativa na estrutura molecular do composto, não alterando a sua planaridade, como se pode constatar pela figuras 11b e 11c, respectivamente. O que se pode constatar é o aparecimento de uma repulsão eletrostática na metóxila quando a hidróxila está presente.

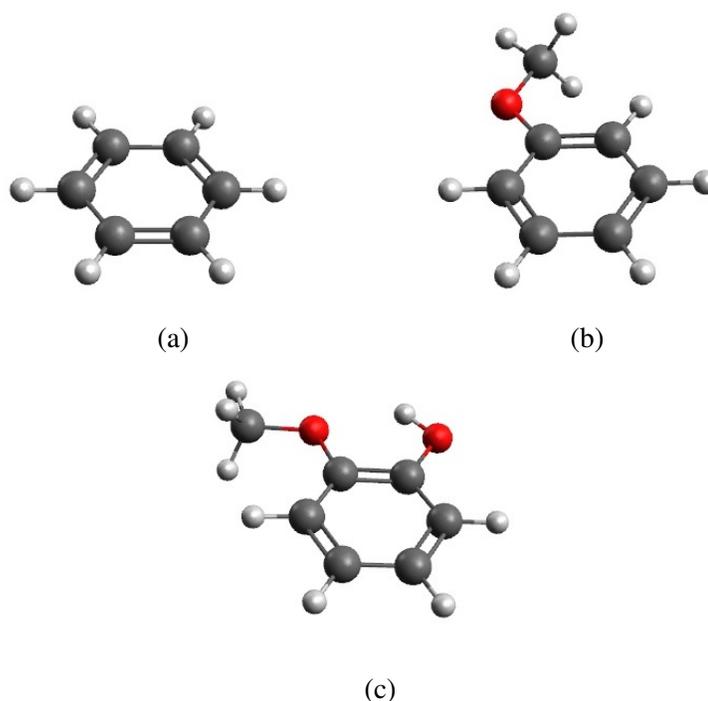


Figura 11 – Estrutura molecular orgânica simples, em que o núcleo é a) um benzeno onde é adicionado b) um primeiro grupo metóxi, em seguida é adicionado c) um segundo grupo hidróxi. Os átomos de oxigênio, carbono e hidrogênio, estão representados pelas cores vermelha, cinza escuro e cinza claro, respectivamente.

Parte III

Metodologia

3 Compostos e caracterização

3.1 Chalconas

A primeira sequência de compostos orgânicos a serem caracterizados neste trabalho foram derivados de chalconas (1,3-difenil-2-propen-1-ona), que do ponto de vista químico podem ser definidas como estruturas orgânicas compostas por cetonas α , β -insaturadas em que dois anéis fenila estão interligados através de um sistema de três carbonos [64]. As chalconas são flavonoides de cadeia aberta que são vastamente sintetizados de forma natural pelas plantas [65], mas o método de sintetização em laboratório é simples e de baixo custo [66]. A chalcona sem substituintes é considerada neste trabalho como o núcleo da estrutura molecular a ser modificada doravante designada por C-1. O espectro de utilização destas moléculas no ramo das ciências biológica e química é vasto [67, 68] e nos últimos anos estudos mostraram que as chalconas são moléculas com propriedades ópticas não lineares promissoras, possuindo elevados coeficientes de absorção na região do ultra-violeta (UV) e com respostas ópticas não lineares de segunda e terceira ordem bastante relevantes [69]. A tabela 2 mostra a designação utilizada de cada um dos compostos neste trabalho, além da fórmula química e a sua massa molecular, enquanto que a figura 12 mostra as estruturas de Kékule dos respectivos compostos.

Tabela 2 – Designação, fórmula química e peso molecular dos oito compostos do tipo chalconas estudados.

Designação do composto	Fórmula química	Massa molecular (u)
C-1	$C_{15}H_{12}O$	208,26
C-2	$C_{16}H_{14}O_2$	238,28
C-3	$C_{16}H_{14}O_2$	254,28
C-4	$C_{16}H_{14}O_2$	238,28
C-5	$C_{17}H_{14}O_4$	282,29
C-6	$C_{19}H_{14}O$	258,31
C-7	$C_{20}H_{16}O_2$	288,34
C-8	$C_{17}H_{16}O_3$	268,31

Todos os compostos foram sintetizados por condensação aldólica Claisen-Schmidt utilizando-se o seguinte método: uma solução de NaOH de 2,2 g foi preparada e dissolvida em 32 ml de água/etanol (2:1), em seguida, foi adicionado 5,2 g de acetofenona e 4,6 g do aldeído correspondente, na qual foi mantida em agitação durante 5 min em banho de gelo. A mistura reacional foi removida do banho e agitada à temperatura ambiente durante 3 h. Ao fim deste tempo, a mistura foi arrefecida no congelador durante 12 horas e no dia seguinte filtrou-se em vácuo.

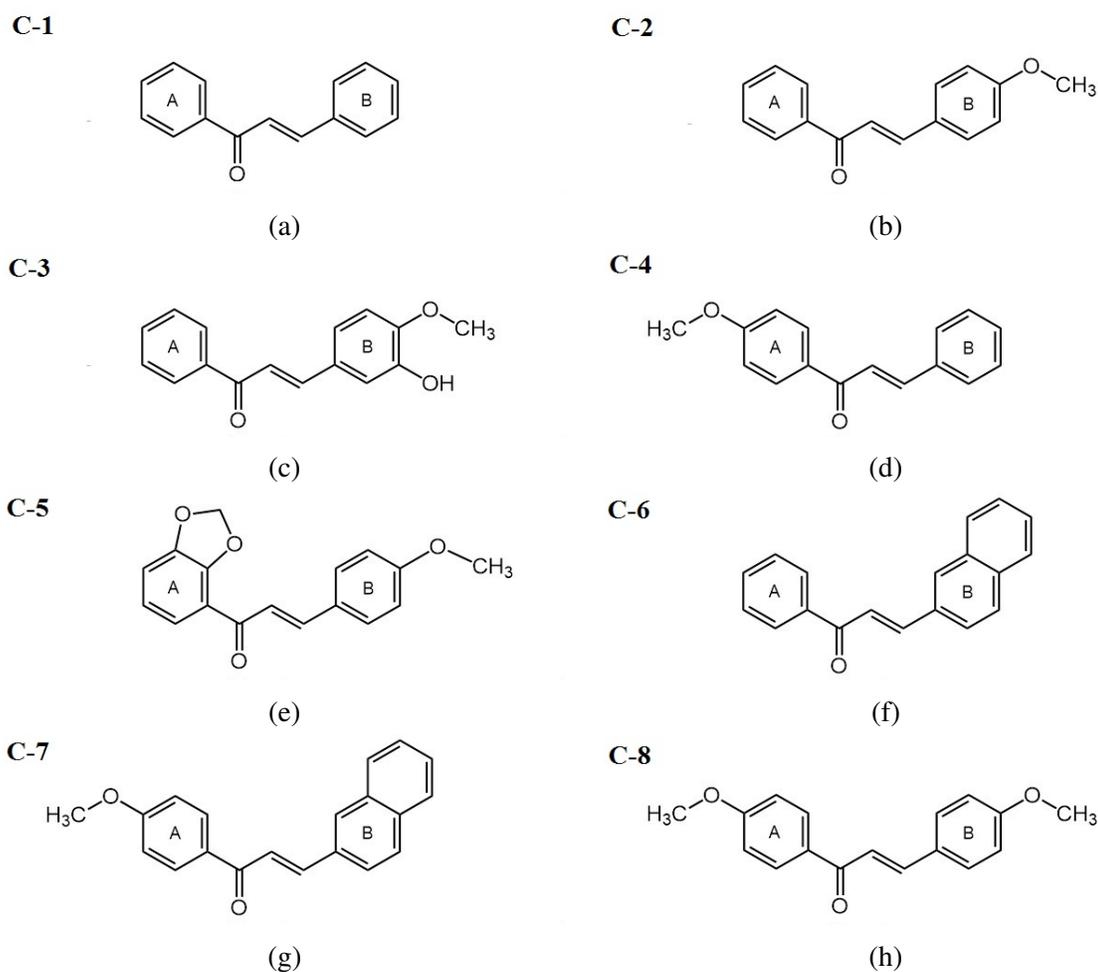


Figura 12 – Estrutura molecular dos compostos do tipo chalconas estudados.

Os aldeídos utilizados foram benzaldeído para C-1 e C-4, anisaldeído para C-2, C-5 e C-8, vanilina para C-3, alfa-naftaldeído C-6 e C-7. Os derivados da acetofenona foram p-metoxiacetofenona para a C-4, C-7 e C-8, 3'-4'-metilenodioxiacetofenona para a C-5. O produto dos compostos C-1,

C-2 e C-3 foi obtido e purificado por cromatografia em coluna de gel de sílica 60, eluindo com hexano e acetato de etila. Os produtos dos compostos C-4, C-5 e C-7 foram purificados por cristalização com os seguintes solventes etanol, acetato de etila e metanol, respectivamente. Os espectros de RMN 1H e ^{13}C (DEPT a 90° e a 135°) dos compostos sintetizados foram obtidos em aparelho Varian Inova operando a 500 MHz para 1H e a 125 MHz para o ^{13}C , utilizando $CDCl_3$ como solvente e o sinal do hidrogênio ou do carbono como referência interna, no departamento de Química da Universidade Federal do Amazonas.

Todos os produtos químicos utilizados foram reagentes de grau analítico e usados sem purificação adicional. Estas amostras foram fornecidas pelos professores André Barreiros, Marizeth Barreiros e Péricles Alves do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe.

3.2 Corantes de oxazóis

Os oxazóis são compostos heterocíclicos aromáticos que são o bloco central para a síntese dos corantes de oxazóis, cuja característica principal é a presença de grupos doadores ou aceitadores eletrônicos nas suas extremidades [10]. Através da engenharia molecular, existe a possibilidade de aumentar a estrutura conjugada entre as extremidades e/ou alterar os grupos doadores de forma a otimizar a emissão de fluorescência, tornando estas estruturas moleculares promissoras para serem utilizadas como marcadores biológicos [70, 71].

A segunda sequência de amostras estudadas neste trabalho são seis compostos orgânicos do tipo corantes de oxazóis, cujas designações, fórmulas químicas e massa molecular estão indicados na tabela 3. A síntese do composto Ox-1 foi realizada através de uma etapa única utilizando a reação de van Leusen, os compostos Ox-2 e Ox-3 foram sintetizados pelo protocolo de catálise de cobre e por último os compostos Ox-4, 5 e 6 foram sintetizados via reação de alquilação direta. Os compostos foram sintetizados no *Laboratoire de Conception, Synthèse et Vectorisation de Biomolécules Campus d'Orsay* do *Institut Curie/CNRS* na França pela professora Sandrine Piguel [10].

A estrutura molecular de cada um dos compostos pode ser consultada na figura 13.

Tabela 3 – Designação, fórmula química e peso molecular dos seis compostos do tipo corantes de oxazóis usados neste trabalho.

Designação do composto	Fórmula química	Massa molecular (u)
Ox-1	$C_{21}H_{18}N_2O_4$	326,38
Ox-2	$C_{16}H_{14}O_2$	271,30
Ox-3	$C_{16}H_{14}O_2$	332,35
Ox-4	$C_{16}H_{14}O_2$	305,33
Ox-5	$C_{17}H_{14}O_4$	270,28
Ox-6	$C_{19}H_{14}O$	313,27

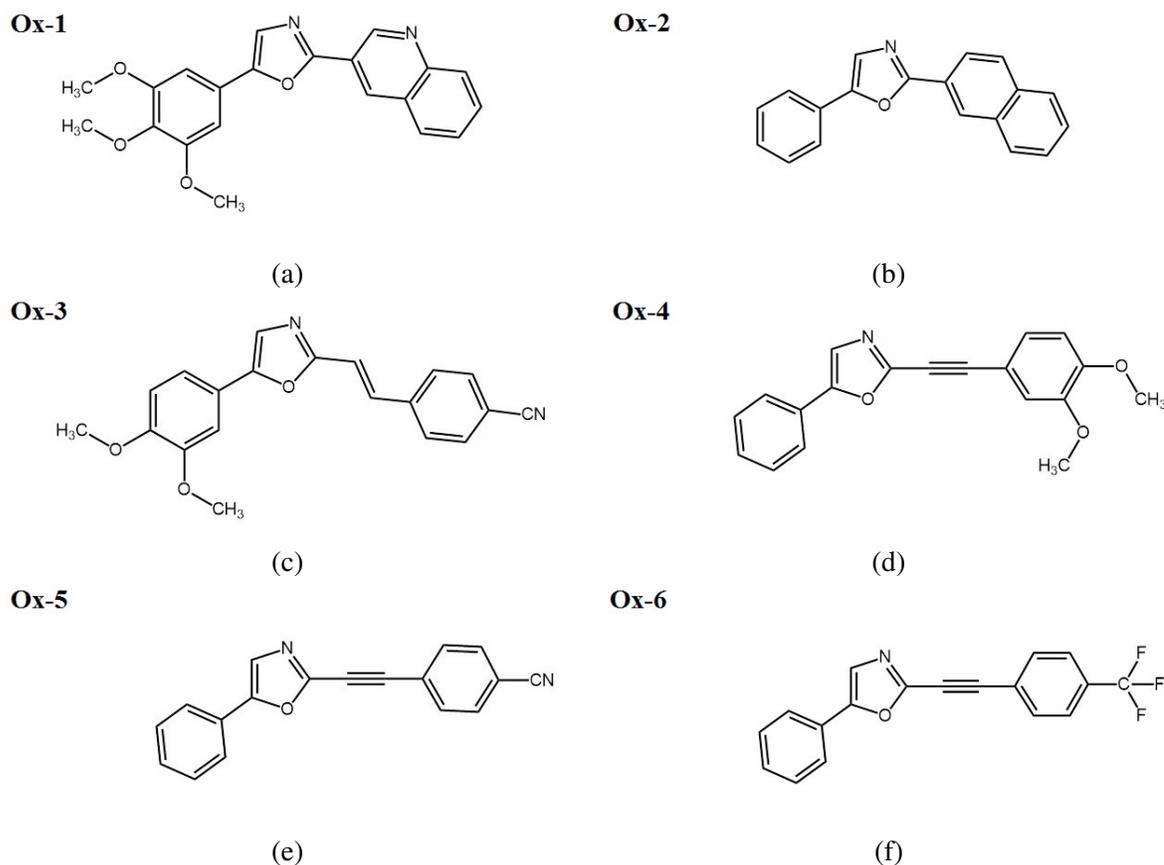


Figura 13 – Estrutura molecular dos compostos do tipo corantes de oxazóis estudados.

3.3 Técnica de espalhamento de hiper-Rayleigh

A técnica de espalhamento de hiper-Rayleigh (HRS) permite a determinação experimental da primeira hiperpolarizabilidade molecular em meios materiais isotrópicos, tendo sido proposta por Clays e Persoons em 1991 [72]. O princípio fundamental da técnica consiste em incidir um feixe laser com uma determinada frequência ω sobre uma amostra em solução e verificar se a resposta dessa interação gera um espalhamento de luz com o dobro da frequência 2ω da radiação incidente, ou seja, é um fenômeno de geração de segundo harmônico. Pode-se destacar algumas vantagens desta técnica em relação à tradicional técnica designada pela sigla EFISH do inglês "Electric-Field Induced Second Harmonic Generation" [73, 74], tais como: a não obrigatoriedade de conhecer o momento do dipolo, a segunda hiperpolarizabilidade molecular, nem de estimar os campos locais, eliminando a necessidade de aplicação de um elevado campo elétrico estático na amostra a ser analisada.

O aperfeiçoamento da técnica foi possível devido a algumas contribuições [75, 76] que melhoraram a sua confiabilidade, principalmente quando foi introduzido o método de referência externa [77]. A ilustração do fenômeno do espalhamento de hiper-Rayleigh é apresentado na figura 14.

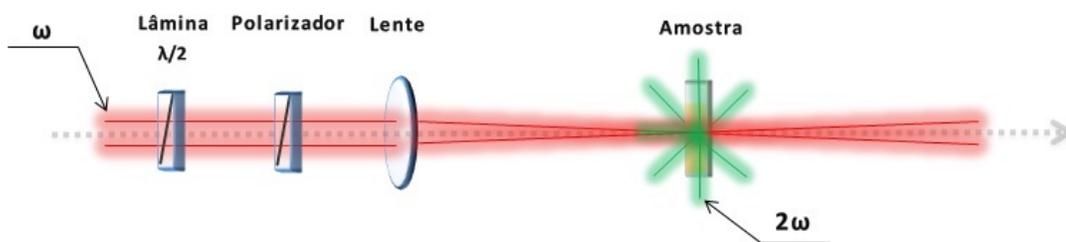


Figura 14 – Ilustração do fenômeno do espalhamento da luz no segundo harmônico da radiação incidente.

Um dos parâmetros mais importantes da técnica é a intensidade de luz incidente, levando a que o seu controle seja de extrema importância para a reprodutibilidade e confiabilidade dos resultados experimentais. Através da figura 14 pode-se constatar que a variação da intensidade é feita através

de uma lâmina de meia onda e um polarizador, que se operados de forma manual poderão tornar o experimento bastante demorado e sujeito a maiores flutuações de intensidade do laser. Frazen et al [78] apresentou mais um contributo para o aperfeiçoamento da técnica original, no que toca ao controle da intensidade do feixe laser, utilizando um trem de pulsos (figura 15) que permitiu reduzir substancialmente o tempo da medição da primeira hiperpolarizabilidade molecular de amostras em solução.

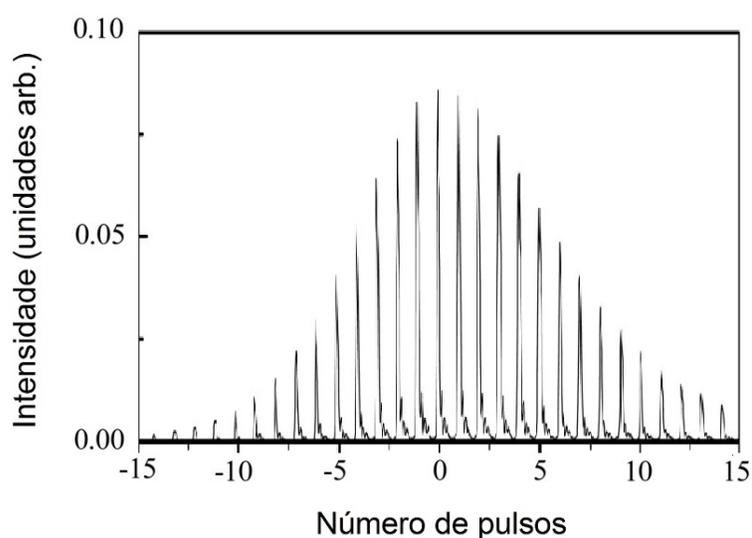


Figura 15 – Trem de pulsos gerado através de um laser de Nd:YAG operando no regime *Q-Switched/mode-locked*. Figura adaptada da referência [78].

Relembrando o modelo físico adotado para explicar os efeitos de óptica não linear (figura 1 do capítulo 2.2), pode-se recorrer à seguinte analogia: o feixe laser será a força externa atuando no sistema próton-elétron, ligados por uma mola, que não vai ser suficiente para arrancar o elétron do próton, mas vai fazer com que essa mola oscile de forma linear ou não linear, consoante a intensidade do campo elétrico. Assumindo que o campo sentido por um elétron ligado a uma molécula é da ordem dos 10^{10} Vm^{-1} [6], e que o valor do campo elétrico gerado pelo feixe laser é substancialmente inferior de tal modo que apenas provoca uma perturbação no sistema molecular do composto a ser estudado. As equações utilizadas para a definição da densidade de polarização elétrica (equa-

ção 2.20) servem para escrever de forma análoga o momento de dipolo elétrico induzido de um sistema molecular (3.1), em que α é polarizabilidade da molécula, β e γ as hiperpolarizabilidades de primeira e segunda ordem, respectivamente e E o campo elétrico que é sentido pelo respectivo sistema molecular.

$$p_{ind}(E) = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (3.1)$$

As não linearidades ópticas de segunda ordem, correspondem a fenômenos de óptica não linear relacionados com a susceptibilidade elétrica de segunda ordem χ^2 (eq. 2.18) e no caso particular da geração do segundo harmônico através da técnica de espalhamento de hiper-Rayleigh, vai existir uma relação direta que entre χ^2 e a sua correspondente microscópica β [79, 80]. Considerando-se apenas os termos até à segunda ordem da equação 3.1 e negligenciando as correções do campo local, é possível mostrar que para uma coleção de moléculas distribuídas de forma homogênea e com orientações aleatórias, a intensidade da luz devido ao espalhamento de segunda ordem é dada pela equação 3.2 [78], em que G é constante de proporcionalidade envolvendo vários fatores, tais como: geometria da experiência, campos locais aplicados e dos parâmetros do feixe incidente, N_i é a densidade dos centros espalhadores da amostra em solução e β_i a variável a determinar, isto é, a primeira hiperpolarizabilidade molecular. Perante uma solução binária, do tipo solvente e soluto, como por exemplo um composto do tipo chalcona dissolvida em diclorometano, a equação 3.2 poderá ser reescrita na forma da equação 3.3.

$$I_{2\omega} = G \left(\sum_{i=1}^M N_i \beta_i^2 \right) I_{\omega}^2, \quad (3.2)$$

$$I_{2\omega} = G \left(N_{solvente} \beta_{solvente}^2 + N_{soluto} \beta_{soluto}^2 \right) I_{\omega}^2, \quad (3.3)$$

A intensidade da radiação espalhada no segundo harmônico $I_{2\omega}$ é detetada num ângulo de 90° em relação à direção de propagação do feixe incidente. Estes dois parâmetros vão ser obtidos através do aparato experimental que está ilustrado na figura 16, podendo ser sucintamente descrita da seguinte forma: a fonte que gera o feixe de fótons é um laser de Nd:YAG operando na sua frequência fundamental, que corresponde ao comprimento de onda $\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$. O feixe laser é modulado através de um *Q-switch* e *mode-lock*, gerando um trem de pulsos com uma envolvente temporal de aproximadamente 100 ps, modulado por um envelopamento temporal de 300 ns. Ao longo do caminho óptico o feixe laser é expandido pela lente L_1 e em seguida colimado pela lente L_2 . Após a colimação o feixe passa a ser focalizado no centro da amostra e o sinal da intensidade do espalhamento da radiação $I_{2\omega}$, que vai corresponder ao comprimento de onda $\lambda_{rad} = 532 \text{ nm}$, caso exista, é detetado na fotomultiplicadora (PMT). A aquisição do sinal da radiação espalhada é realizada por um programa de Labview que faz a distinção de cada pulso e do respectivo sinal gerado por ele. Como a variação da intensidade do feixe ocorre de forma intrínseca à geração do mesmo, pode-se garantir um erro experimental associado às intensidades incidentes e espalhadas menor do que a técnica original.

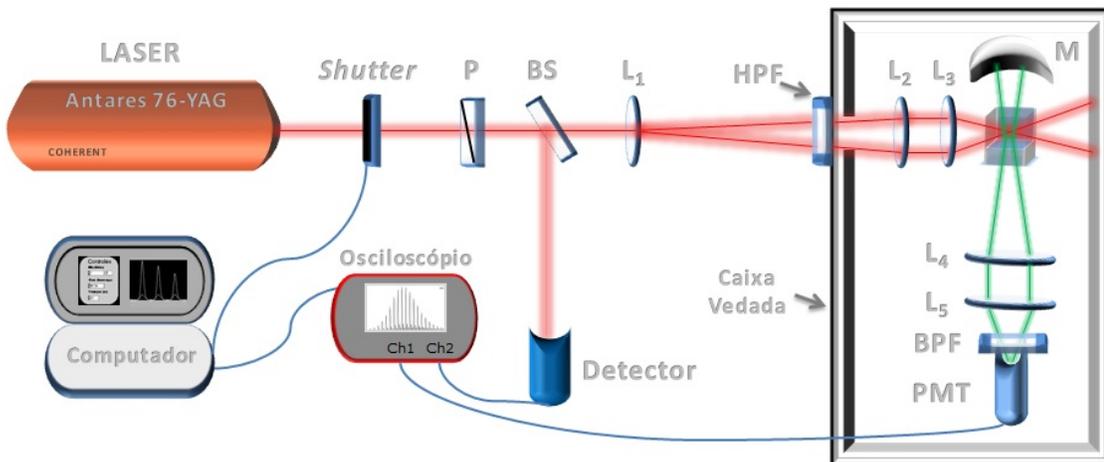


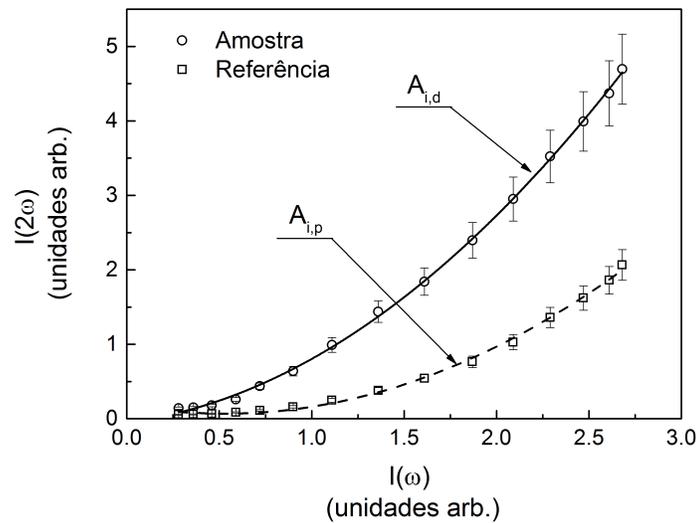
Figura 16 – Ilustração da montagem experimental da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh em solução.

O método de análise que vai ser aplicado neste estudo é o método de referência externa, que implica na utilização de um soluto padrão devidamente estudado e com valores bem definidos na literatura para vários tipos de solventes. A escolha do soluto padrão incidiu no composto para-nitroanilina (PNA), cuja fórmula molecular é $C_6H_6N_2O_2$ em que os valores da sua primeira hiperpolarizabilidade molecular estão bem definidos para os solventes metanol e diclorometano [77]. A partir deste momento a primeira hiperpolarizabilidade molecular do soluto padrão, isto é, do PNA vai ser designada por β_p (onde p significa padrão), enquanto que a primeira hiperpolarizabilidade molecular de qualquer amostra cujo seu valor seja desconhecido será denominado como β_d (onde d significa desconhecido).

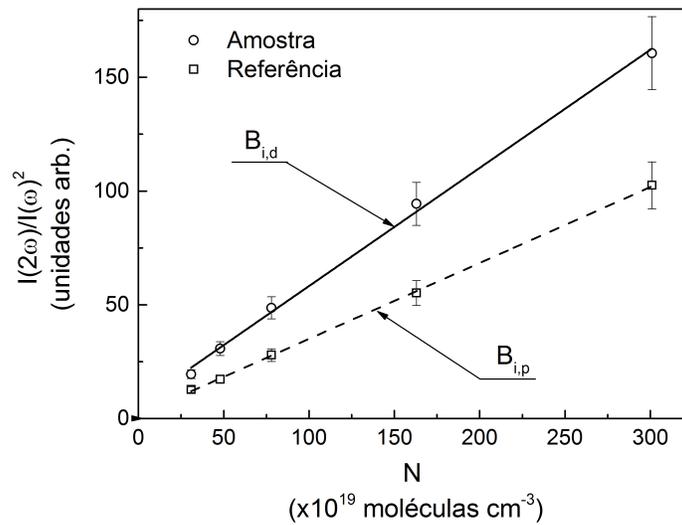
Sabendo com exatidão a concentração de todas as amostras e a intensidade do feixe incidente e coletado, as equações 3.4 e 3.5 vão permitir determinar dois parâmetros quadráticos, chamados de valores médios ($A_{i,p}$ e $A_{j,d}$). Estes valores médios são obtidos através de dois parâmetros experimentais, no caso a razão entre eles, isto é, a razão da intensidade da radiação espalhada com frequência 2ω e o quadrado da intensidade da radiação incidente com frequência ω . O parâmetro G será constante se a geometria experimental e a intensidade do feixe se mantiver constante durante a medição de ambas as amostras. De uma forma geral, deve-se determinar no mínimo quatro valores médios para cada amostra, sendo que os índices i e j são valores compreendidos entre um e o número máximo de concentrações escolhidas, para as amostras padrão e a serem estudadas, respectivamente.

$$\begin{aligned} \left(\frac{I_{2\omega}}{I_\omega^2} \right)_{i,p} &= G \left(N_{solvente} \beta_{solvente}^2 + N_{i,p} \beta_p^2 \right) \\ &= A_{i,p} \end{aligned} \quad (3.4)$$

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



(a)



(b)

Figura 17 – Gráficos exemplificativos mostrando a) a relação quadrática entre a intensidade do espalhamento de luz no segundo harmônico e a intensidade do feixe incidente e b) a relação linear entre os valores obtidos através dos coeficientes quadráticos $A_{i,p}$ e $A_{j,d}$ com a variação da concentração.

A representação gráfica entre a intensidade do espalhamento da luz e a intensidade do feixe incidente na amostra deverá apresentar um comportamento quadrático, como mostrado na figura 17a, para que os valores médios $A_{i,p}$ e $A_{j,d}$ tenham sentido físico. Os coeficientes quadráticos

obtidos devem ser usados para representar graficamente o valor médio $A_{i,p}$ e $A_{j,d}$ em função da concentração das respectivas amostras. O ajuste linear dessa representação gráfica vai permitir obter mais dois coeficientes, desta vez chamados de coeficientes angulares e designados por B_p e B_d que correspondem ao coeficiente angular mostrado na figura 17b.

As equações 3.6 e 3.7 mostram a relação diretamente proporcional entre a primeira hiperpolarizabilidade molecular e o coeficiente linear da figura 17b, em que pelo método de referência externa o valor da primeira hiperpolarizabilidade da amostra padrão β_p é o valor obtido da literatura, enquanto que o valor da primeira hiperpolarizabilidade molecular da amostra a ser estudada vai ser obtida após a combinação dessas equações na equação 3.8.

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

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

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

3.4 Técnica de varredura-Z

Uma das técnicas mais utilizadas para a detecção e análise da absorção e refração não linear, com elevada precisão e praticidade, é a técnica de varredura-Z [81–83] proposta em 1989 por Sheik-Bahae et al. [84]. Existem outras técnicas alternativas que permitem realizar as mesmas medições e análises, como por exemplo, a medida de distorção do feixe [85] e a rotação elipsoidal [86], mas os seus aparatos experimentais e a análise dos resultados apresentam-se mais complexos do que a técnica de varredura-Z, tornando-as desvantajosas em relação a esta última.

3.4.1 Refração e absorção não linear

De uma forma geral e muito resumida, a técnica de varredura-Z mede a transmitância de um feixe laser após atravessar uma amostra, pela abertura de uma íris permitindo apenas a transmitância da parte central do feixe em função da posição da amostra em torno da região focal do feixe. A variação da posição da amostra é feita através de um transladador de alta precisão, deslocando a amostra por um caminho óptico que varia de $-z$ a z , em que a posição $z = 0$, vai corresponder ao máximo de intensidade de radiação incidente na amostra. A figura 18 ilustra a variação da posição da amostra ao longo de um eixo óptico z com cinco posições definidas ($z = \pm 10$ cm, $z = \pm 5$ cm e $z = 0$ cm) em que os valores de menor intensidade correspondem às posições mais afastadas do foco ($z = \pm 10$ cm) enquanto que a posição de maior intensidade, será no foco da lente que corresponde à posição $z = 0$ cm.

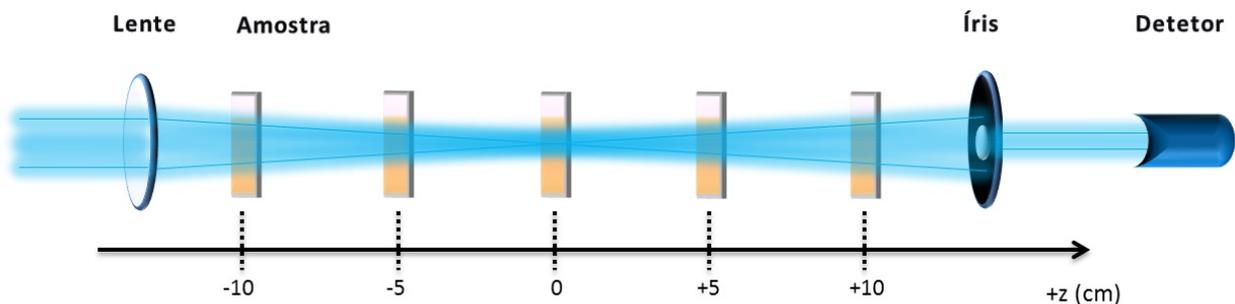


Figura 18 – Variação da posição da amostra em função do caminho óptico z . Geralmente um transladador de alta precisão consegue efetuar no mínimo 100 passos a cada 10 cm.

Existem dois modos de operação: o modo em que a íris apresenta-se totalmente aberta (ou ausente), chamado de fenda aberta que permite a determinação do coeficiente da absorção não linear, e o modo em que a íris está parcialmente fechada, chamado de fenda fechada utilizado para determinar o índice de refração não linear.

A técnica de varredura-Z apresenta-se simples na sua montagem experimental, mas alguns cuidados são necessários, principalmente no que diz respeito à medição do índice de refração não linear, onde é crucial o feixe laser apresentar um perfil transversal gaussiano [87]. No entanto para

a medição do coeficiente de absorção não linear, a geometria do perfil transversal do laser não se torna tão importante. Em ambos os casos, a espessura da amostra (L) deverá ser de tal forma fina para evitar contribuições significativas da difração e refração linear do feixe laser [84]. A condição descrita anteriormente, designa-se por amostra fina, em que L terá de ser menor ou igual ao comprimento de Rayleigh (z_0), permitindo que a amplitude e a fase do campo elétrico do feixe incidente ao propagar-se pela amostra sejam regidas pela aproximação SVEA, tornando válidas as equações 3.9 e 3.10 [88]. A coordenada de propagação do feixe no interior da amostra é definido por z' e o coeficiente total de absorção é definido por $\alpha(I)$. A verificação de flutuações inerentes à fonte de excitação, torna-se de extrema importância e deve ser verificada através de uma linha auxiliar de propagação do feixe antes de incidir na amostra. Ao desviar-se, através de um *beam splitter*, uma pequena parcela do feixe para um detetor secundário, consegue-se determinar se existem ou não flutuações da fonte de excitação e corrigir o seu efeito no sinal a adquirir.

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k \quad (3.9)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I) \quad (3.10)$$

Como foi visto no capítulo 2, os efeitos de óptica não linear surgem quando o feixe laser apresenta uma elevada intensidade, esperando-se naturalmente que nas posições mais afastadas do foco não exista variação da transmitância. A normalização da transmitância, como mostra a equação 3.11, vai ser definida em regime de baixa intensidade, ou seja, longe do foco. Sendo $TN(z)$ o valor da transmitância normalizada em função da posição da amostra, T_z é o valor da transmitância em qualquer posição do caminho óptico e T_{ROL} é o valor da transmitância em um regime de baixa intensidade. O valor da transmitância normalizada quando a amostra está longe do foco vai ter um valor unitário, mas quando se aproxima do foco esse valor poderá deixar de ser unitário, caso o

composto responda de forma não linear, isto é, caso seja exista uma variação do índice de refração não linear ou do coeficiente de absorção não linear.

$$TN(z) = \frac{T_z}{T_{ROL}}, \quad (3.11)$$

A determinação do índice de refração não linear, embora não seja o enfoque deste estudo, irá ser abordado de uma forma bem sucinta. A determinação experimental do índice de refração não linear começa pela focalização do feixe laser através de uma lente, em que ao atingir o foco obtém-se a cintura mínima w_0 (figura 19). Após o foco, o feixe diverge até atingir uma íris com uma determinada abertura S , deixando apenas passar a região central do feixe. O valor da abertura da íris corresponde à razão entre a luz incidente na íris e a luz que chega no detetor, por exemplo, em termos numéricos se $S = 0,1$ significa que a íris irá bloquear um décimo da luz incidente, enquanto se o valor de S for unitário implicará na abertura total da íris, que será o equivalente à sua remoção.

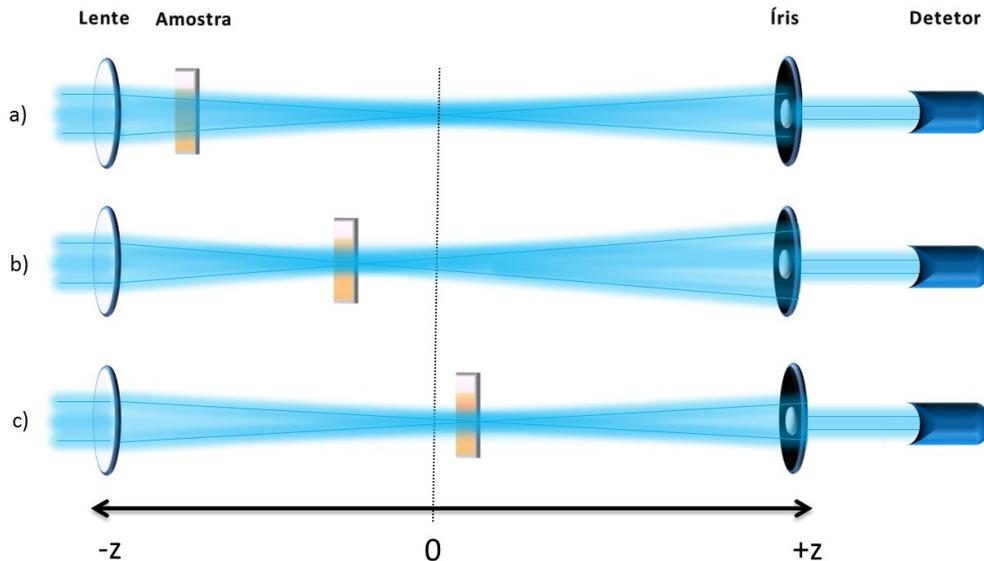


Figura 19 – Efeito de lente induzida, para um índice de refração positivo ($n_2 > 0$), provocada pela amostra quando está a) longe do foco, sem induzir qualquer efeito; b) próximo do foco, gerando uma divergência do feixe na íris e c) depois do foco, gerando a colimação do feixe na íris.

A figura 19 apresenta três situações distintas (a, b, e c), para as três diferentes posições da amostra ao longo do caminho óptico: na primeira situação (a) a amostra está longe do foco e não existe variação do feixe (geometria do feixe manteve-se inalterada); na segunda situação (b) a amostra foi aproximada do foco (vindo da direção $-z$) havendo pela primeira vez a alteração da geometria do feixe, isto é, a divergência do feixe na direção de $+z$; a terceira situação (c) ilustra a amostra logo depois do foco na direção $+z$, ainda no regime não linear, e o feixe apresenta-se novamente com uma alteração na geometria, mas neste caso apresenta-se colimado na direção $+z$.

A figura 20 ilustra a assinatura característica do índice refração não linear (n_2), obtida experimentalmente através da técnica de varredura-Z, para um meio com um n_2 negativo. Quando uma determinada amostra possui uma resposta com esta assinatura, diz-se que estamos perante um meio com um índice de refração que muda em função da intensidade da luz incidente. Este tipo de efeito é conhecido por efeito Kerr óptico auto-induzido, por analogia ao efeito Kerr eletro-óptico [5].

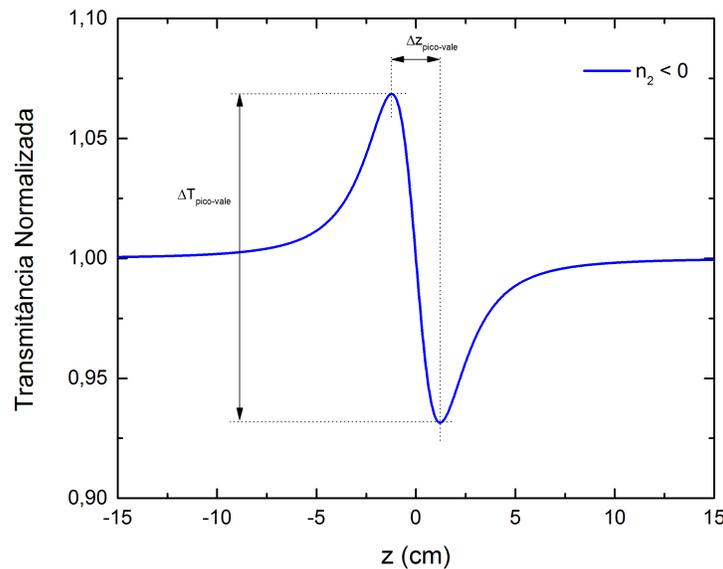


Figura 20 – Transmissão normalizada em função da posição da amostra, para um meio com índice de RNL negativo ($n_2 < 0$).

O índice de refração total do meio agora designado por $n(I)$, visto que depende da intensidade

do feixe de luz I , relaciona-se com o índice de refração linear n_0 e não linear n_2 , pela equação 3.12 [5], enquanto que a relação existente entre a susceptibilidade elétrica de terceira ordem e o índice de refração não linear está enunciada na equação 3.13 [35].

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad (3.12)$$

$$n_2 = \frac{3 \operatorname{Re}(\chi^{(3)})}{4 n^2 \epsilon_0^2 c} \quad (3.13)$$

Como já foi referido anteriormente, o procedimento experimental para a medição do coeficiente da absorção não linear α_{nl} é semelhante à medição do n_2 , mas agora em vez de uma pequena fração de luz atingir o detetor é necessário que toda a luz atinja o detetor, ou seja, o valor de S deve ser unitário. O procedimento experimental neste estudo está ilustrado na figura 21, onde se pode verificar a eliminação da íris do caminho óptico e para garantir que todo o feixe seja coletado foi colocada uma lente (L_2) que focalizou o feixe no detetor. A este tipo de procedimento designa-se método da fenda aberta.

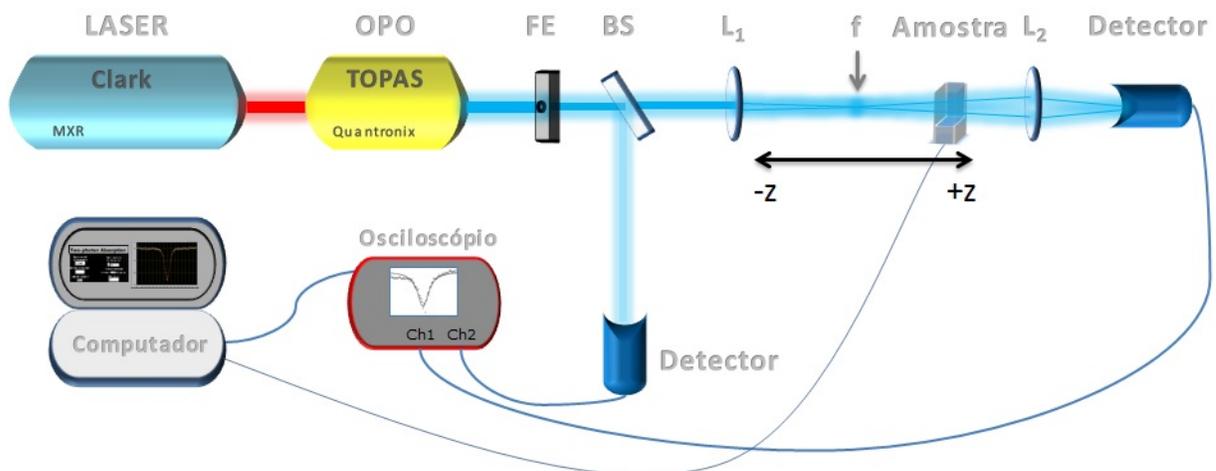


Figura 21 – Ilustração da montagem experimental da técnica de varredura-Z utilizada neste trabalho.

Quando uma amostra está posicionada em regiões próximas ao foco ($z \approx 0$) e apresentar um decréscimo do valor da transmitância normalizada ($TN < 1$), significa que parte da luz está sendo absorvida pela amostra, implicando um valor não nulo do índice de absorção não linear. Perante esta situação diz-se que a amostra tem a capacidade de absorver a energia do feixe, permitindo uma transição eletrônica de um estado de menor energia para um estado de energia superior. A assinatura característica da absorção não linear é mostrada na figura 22, verificando-se que na região de maior intensidade do feixe é quando existe uma maior absorção do meio material e para regiões onde a intensidade do feixe é menor não é detectado qualquer tipo de absorção.

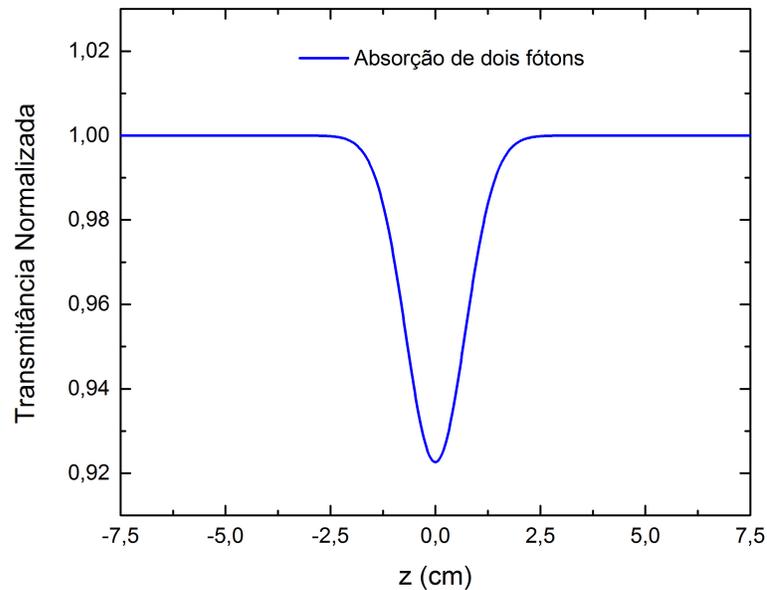


Figura 22 – Assinatura característica da absorção não linear.

Para um processo de absorção de dois fótons, assume-se que o coeficiente de absorção total designado por $\alpha(I)$ que depende da intensidade do feixe, relaciona-se com o coeficiente de absorção linear α_0 e com o coeficiente de absorção de absorção de dois fótons α_{A2F} através da equação 3.14 [6]. Na seção 2.5.2, foi mostrado que a parte imaginária da susceptibilidade elétrica de terceira ordem é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção de dois fótons, a equação 3.15 enun-

cia a relação direta entre essas duas grandezas. A intensidade do feixe que se propaga na amostra relaciona-se com o coeficiente de absorção de dois fótons pela equação 3.16 [84].

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_{A2F}I \quad (3.14)$$

$$\chi_{Im}^{(3)} = \frac{2n_0^2\epsilon_0\alpha_{A2F}}{3\omega} \quad (3.15)$$

$$I_s = \frac{I(z, r, t)e^{-\alpha_0 L}}{1 + \alpha_{A2F}I(z, r, t)L_{ef}} \quad (3.16)$$

L_{ef} é a distância efetiva percorrida pelo feixe quando atravessa a amostra, descrito pela equação 3.17. Por uma questão de simplificação, é introduzida uma nova variável $q(z, r, t)$ no denominador da equação 3.16, podendo a mesma ser reescrita na forma da equação 3.18 [84].

$$L_{ef} = \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0}, \quad (3.17)$$

$$I_s = \frac{I(z, r, t)e^{-\alpha_0 L}}{1 + q(z, r, t)} \quad (3.18)$$

A equação 3.19 enuncia a potência transmitida $P(z, t)$ para qualquer posição z da amostra, sendo obtida através da integração da equação 3.18, em que w_0 e I_0 são a cintura e a intensidade do feixe no foco, respectivamente. A variável $q_0(z, t)$ é definida pela equação 3.20, em que z_0 é comprimento de Rayleigh.

$$P(z, t) = \left(\frac{\pi w_0^2 I_0(t)}{2} \right) \left(\frac{\ln[1 + q(z, t)]}{q_0(z, t)} \right) e^{-\alpha_0 L} \quad (3.19)$$

$$q_0 = \frac{\alpha_{A2F} I_0 (1 - e^{-\alpha_0 L})}{\alpha_0 (1 + \frac{z^2}{z_0^2})} \quad (3.20)$$

Analisando a expressão da potência do feixe (eq. 3.19) verifica-se que o primeiro termo da expressão nada mais é do que a potência no foco (eq. 3.21), podendo reescrever-se a equação da potência em função da posição da amostra e do tempo de uma forma mais simples, levando à equação 3.22.

$$P_i(t) = \frac{\pi}{2} w_0^2 I_0(t) \quad (3.21)$$

$$P(z, t) = P_i(t) e^{-\alpha_0 L} \frac{\ln[1 + q(z, t)]}{q_0(z, t)} \quad (3.22)$$

Considerando-se que o feixe do laser possui um perfil transversal gaussiano e integrando no tempo a equação 3.19, obtém-se finalmente a equação 3.23 para a grandeza física medida experimentalmente, isto é, o valor da transmitância ao longo do caminho óptico $T(z)$ [84]. Assumindo a condição $|q_0| < 1$ pode-se passar da expressão da transmitância no domínio contínuo para o domínio discreto e escrever a equação 3.24.

$$T(z, S = 1) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln[1 + q_0(z, t) e^{-t^2}] dt \quad (3.23)$$

$$T(z, S = 1) = \sum_{m=0}^{+\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m+1)^{\frac{3}{2}}} \quad (3.24)$$

Os valores experimentais obtidos através da técnica de varredura-Z são valores discretos em função do caminho óptico percorrido pela amostra, que por sua vez depende do passo do translador, por isso utiliza-se a equação 3.23 como a equação de ajuste para esse valores experimentais da

transmitância normalizada. Ao extrair-se o valor de α_{A2F} dessa equação e substituindo-o na equação 3.25, pode-se obter finalmente o valor experimental da seção de choque de absorção de dois fótons (σ_{A2F}), que é expresso em unidades de Göppert-Mayer ($1 GM = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s moléculas}^{-1} \text{ fóton}^{-1}$) [12].

$$\sigma_{A2F} = \frac{h\nu}{N} \alpha_{A2F} \quad (3.25)$$

3.4.2 Modelo de ajuste da soma sobre os estados

A seção anterior mostrou como se relaciona a transmitância normalizada com o coeficiente de absorção de dois fótons e como este pode ser escrito em função da seção de choque de absorção de dois fótons para uma frequência específica. Na figura 23 apresenta-se uma representação de valores hipotéticos da seção de choque da absorção de dois fótons em função da frequência de excitação da radiação eletromagnética.

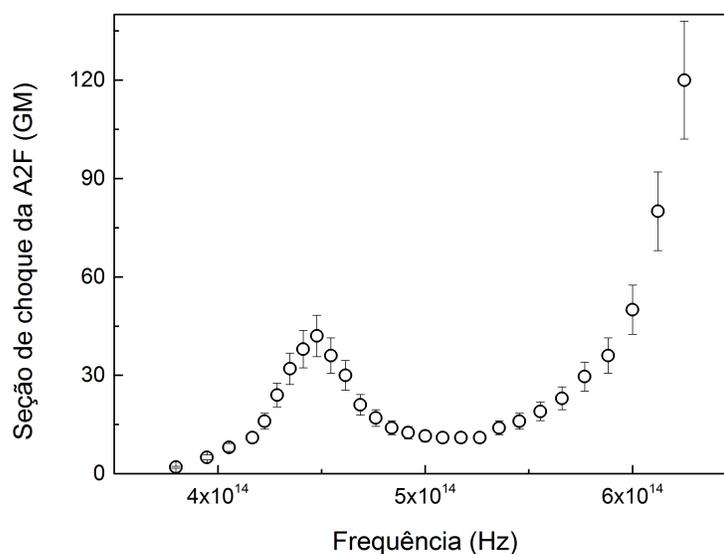


Figura 23 – Exemplo de um espectro da seção de choque A2F representado em função frequência de excitação, com as respectivas barras de erro.

O ajuste teórico dos pontos experimentais da seção de choque da A2F vai ser feito utilizando o modelo teórico da soma sobre os estados, designado a partir deste momento pela sigla SOS, do inglês *Sum-Over-States*. O nível de teoria do SOS é baseado na teoria da perturbação dependente do tempo, utilizando uma abordagem semi-clássica para o modelo do dipolo elétrico, desenvolvido por Ward em 1965 [89, 90]. Ao aplicar-se o método teórico do SOS a um espectro experimental da seção de choque da A2F em função da frequência, pode-se estimar a variação do momento de dipolo elétrico permanente entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado ($\Delta\mu_{01}$) e o momento de transição do dipolo do estado fundamental para primeiro estado excitado (μ_{01}), do primeiro estado excitado para o segundo estado excitado (μ_{12}), e assim por diante [91].

Assumindo que para uma determinada frequência ν de um feixe laser suficientemente intenso para que se observe o efeito de A2F, a sua seção de choque pode ser enunciada pela equação 3.26 [92], em que $g(2\nu)$ representa a forma de linha que descreve a transição eletrônica permitida por dois fótons e $|S_{0f}|^2$ é conhecido como o tensor característico da A2F.

$$\sigma_{A2F}^{sos}(\nu) = \frac{(2\pi)^4 \nu^2}{(ch)^2} g(2\nu) |S_{0f}|^2 \quad (3.26)$$

A função forma de linha $g(2\nu)$, poderá assumir um comportamento lorentziano e deverá ser enunciada pela equação 3.27 [91], em que ν_{0f} corresponde à frequência de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado e Γ_{0f} é a constante de amortecimento que pode ser determinada através da largura à meia altura da banda de absorção de menor energia.

$$g(2\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{0f}}{(\nu_{0f} - 2\nu)^2 + \Gamma_{0f}^2} \quad (3.27)$$

Em relação ao tensor $|S_{0f}|$, que no caso de dois fótons degenerados interagindo com um sistema

molecular de orientações aleatórias, poderá ser escrito pela equação 3.28 [91], em que a e b são parâmetros que estão relacionados com a polarização dos fótons incidentes. Quando esses fótons estão linearmente polarizados e paralelos entre si, temos que $a = b = 8$ [92]. Os coeficientes ν_{mn} , Γ_{mn} e μ_{mn} representam, a frequência de transição, constante de amortecimento e momento de dipolo de transição entre os estados m e n , respectivamente.

$$|S_{0f}|^2 = \frac{1}{30} \sum_{i \neq 0, f}^M \sum_{j \neq 0, f}^M \frac{a(\boldsymbol{\mu}_{0i} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_{0j} \cdot \boldsymbol{\mu}_{jf})}{(\nu_{0i} - \nu)(\nu_{0j} - \nu) + \Gamma^2} + \frac{b(\boldsymbol{\mu}_{0i} \cdot \boldsymbol{\mu}_{0j})(\boldsymbol{\mu}_{if} \cdot \boldsymbol{\mu}_{jf})}{(\nu_{0i} - \nu)(\nu_{0j} - \nu) + \Gamma^2} + \frac{b(\boldsymbol{\mu}_{0i} \cdot \boldsymbol{\mu}_{jf})(\boldsymbol{\mu}_{if} \cdot \boldsymbol{\mu}_{0j})}{(\nu_{0i} - \nu)(\nu_{0j} - \nu) + \Gamma^2} \quad (3.28)$$

Caso se esteja perante um sistema molecular cujo espectro de A2F tenha a mesma forma de linha daquele que foi apresentado na figura 23, significa que o sistema em causa provavelmente possui apenas um nível intermediário dominante e dois estados finais [91], em que a expressão de ajuste do SOS vai ser enunciada pela equação 3.29. Esta equação é obtida através da substituição das equações 3.27 e 3.28 na equação 3.26.

$$\sigma_{A2F} = \frac{4}{5\pi} \frac{(2\pi)^4}{(ch)^2} \left[\frac{\nu^2}{(\nu_{01} - \nu)^2 + \Gamma_{01}^2} \times \left(\frac{|\mu_{01}|^2 |\Delta\mu_{01}|^2 \Gamma_{01}}{(\nu_{01} - 2\nu)^2 + \Gamma_{01}^2} + \frac{|\mu_{12}|^2 |\mu_{01}|^2 \Gamma_{02}}{(\nu_{02} - 2\nu)^2 + \Gamma_{02}^2} \right) \right] \quad (3.29)$$

A figura 24a mostra o diagrama de energia simplificado com três níveis de energia, em que o estado fundamental corresponde ao estado $|0\rangle$ e os dois estados excitados correspondem aos estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$, respectivamente. Este diagrama de energia poderia hipoteticamente corresponder ao espectro de A2F do exemplo inicial mostrado na figura 23, que já se encontra devidamente ajustado pelo SOS através da sua linha sólida representada agora na figura 24b. Um dos fatores importantes na interpretação de um espectro de A2F é identificar um efeito designado por engrandecimento

de ressonância, que acontece quando a frequência de excitação começa a ter valores próximos da frequência de ressonância do estado intermediário. No exemplo apresentado é fácil verificar que quaisquer frequências superiores a aproximadamente $5,5 \times 10^{14} \text{ Hz}$ os valores da seção de choque da A2F começam a registrar um aumento significativo, devido à proximidade espectral do nível virtual $|v_2\rangle$ com o nível intermediário $|1\rangle$, que neste caso particular vai coincidir com a transição de menor energia permitida por um fóton.

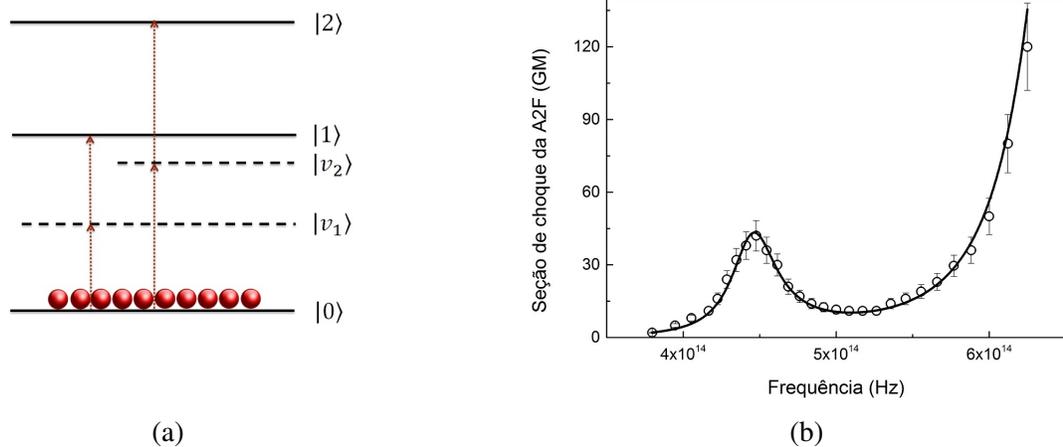


Figura 24 – a) Diagrama simplificado de energia e b) espectro da seção de choque da A2F ajustado pelo modelo SOS, considerando apenas um estado intermediário. As linhas sólidas e tracejadas do diagrama de energia representam transições eletrônicas reais e virtuais, respectivamente.

Parte IV

Resultados e discussão

4 Resultados e discussão

4.1 Chalconas

Os resultados da caracterização óptica linear e não linear para os compostos do tipo chalconas foram obtidos em solução, cujo meio solvente foi o metanol para os compostos C-1 e C-2 e o diclorometano para os restantes compostos. Cubetas de quartzo com um caminho óptico de 10 *mm* foram usadas para determinar a absorvância e a primeira hiperpolarizabilidade molecular, enquanto a seção de choque da A2F foi obtida utilizando um caminho óptico de 2 *mm*. Embora tenham sido utilizados dois meios solventes, os espectros de absorvância dos compostos C-1 e C-2 foram repetidos em meio solvente de diclorometano, verificando-se a mesma forma de linha dos espectros obtidos em meio solvente metanol, surgindo apenas um ligeiro deslocamento batocrômico de aproximadamente 2 *nm*. Pela semelhança espectral e por uma questão de coerência durante a comparação entre os compostos, a caracterização óptica linear vai ser analisada utilizando o meio solvente diclorometano.

4.1.1 Absorção linear

O primeiro composto a ser analisado corresponde à estrutura molecular da chalcona sem substituintes (C-1), cujo espectro de absorção linear normalizado é apresentado na figura 25, verificando-se que para energias inferiores a 5.00 *eV* ($> 248 \text{ nm}$) surge uma banda de maior intensidade centrada em aproximadamente 308 *nm*. É também possível detectar um pequeno ombro, quase imperceptível, dentro dessa banda em aproximadamente 280 *nm*, associado a uma transição de maior energia, mas de menor intensidade. A forma de linha do espectro do composto C-1 vai ser utilizado como referência para as análises espectrais dos próximos compostos, que poderão apresentar deslocamentos batocrômicos e hipsocrômicos em relação à posição central da banda de menor ener-

gia, designada a partir deste momento como banda de referência. Os possíveis deslocamentos da banda de referência vão revelar diferenças de energia entre o orbital molecular ocupado mais alto (HOMO, da sigla em inglês Highest Occupied Molecular Orbital) e o orbital molecular ocupado mais baixo (LUMO, da sigla em inglês Lowest Occupied Molecular Orbital). Além disso, poderão também surgir novas bandas de energia correspondentes a transições energéticas de HOMO-1 para LUMO ou de HOMO para LUMO+1, por exemplo.

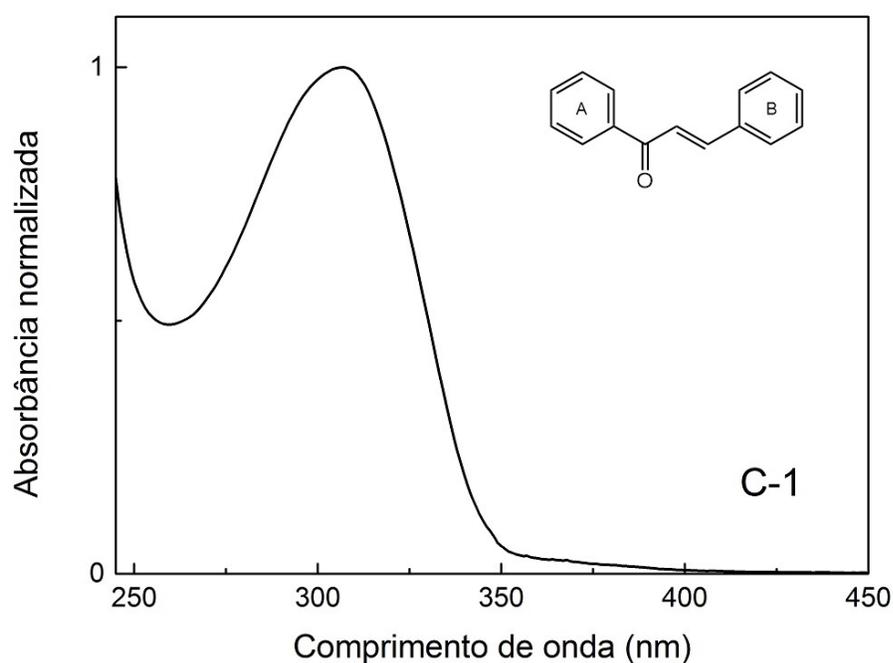


Figura 25 – Espectro de absorção linear normalizado do composto C-1, que corresponde à estrutura molecular da chalcona sem substituintes.

A diferença da estrutura molecular entre os compostos C-1 e C-2 é a presença do grupo metóxi na posição *para* do anel B. A alteração molecular traduz-se em um deslocamento batocrômico de aproximadamente 31 nm em relação à banda de energia de referência da chalcona sem substituintes, como se observa na figura 26. Uma transição eletrônica de maior energia, mas de menor intensidade, representada pelo ombro localizado aproximadamente em 288 nm é provavelmente a mesma transição de maior energia verificada no composto C-1, surgindo agora com um ligeiro

deslocamento batocrômico de aproximadamente 8 nm. Aparentemente a redução de energia entre os orbitais HOMO e LUMO em relação ao composto C-1 foi devido à presença do grupo metóxi, classificado como um bom doador eletrônico [93]. Espera-se que a análise espectral dos próximos compostos revele com mais clareza a influência das alterações nas estruturas moleculares no deslocamento das bandas de energia.

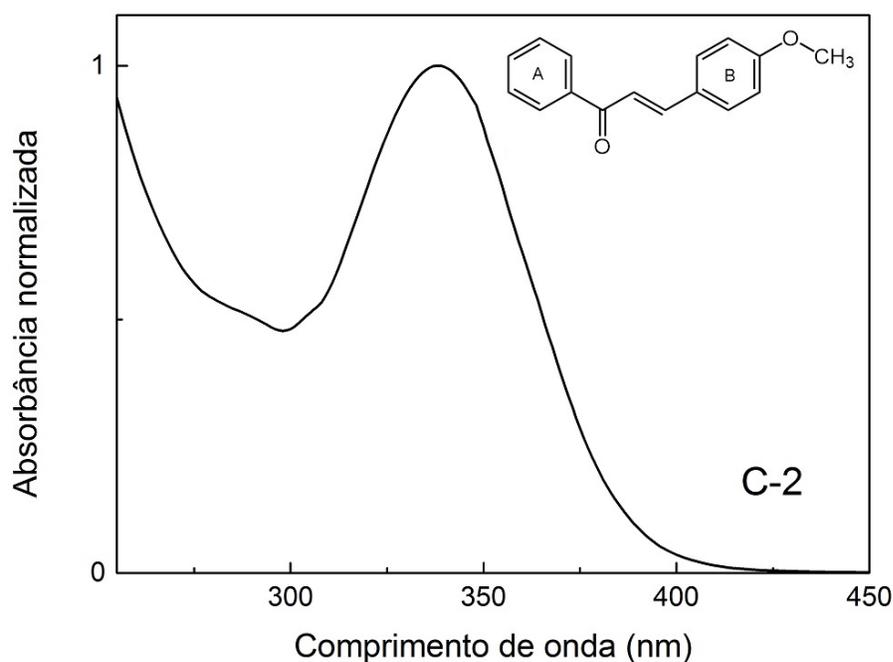


Figura 26 – Espectro de absorção linear normalizado do composto C-2, que é uma chalcona mono-substituída.

Com a inclusão de um grupo hidróxi, também considerado um bom doador eletrônico [93], na posição *meta* do anel B do composto C-2, surge uma nova estrutura molecular designada por composto C-3. Através da análise do seu espectro de absorção linear normalizado (figura 27), observa-se que a inclusão da hidróxila provoca um nítido efeito de deslocamento hipsocrômico com aproximadamente 34 nm em relação à banda de referência, constatando-se a anulação total do efeito espectroscópico observado do composto C-1 em relação ao C-2. A presença da hidróxila em simultâneo com a metóxila, revela um aumento de energia entre os orbitais HOMO e LUMO

relativo ao composto de referência. Devido ao deslocamento hipsocrômico da banda de referência torna-se imperceptível a presença do ombro relativo à transição eletrônica de maior energia detectada nos compostos C-1 e C-2, o que não implica que a transição deixou de existir.

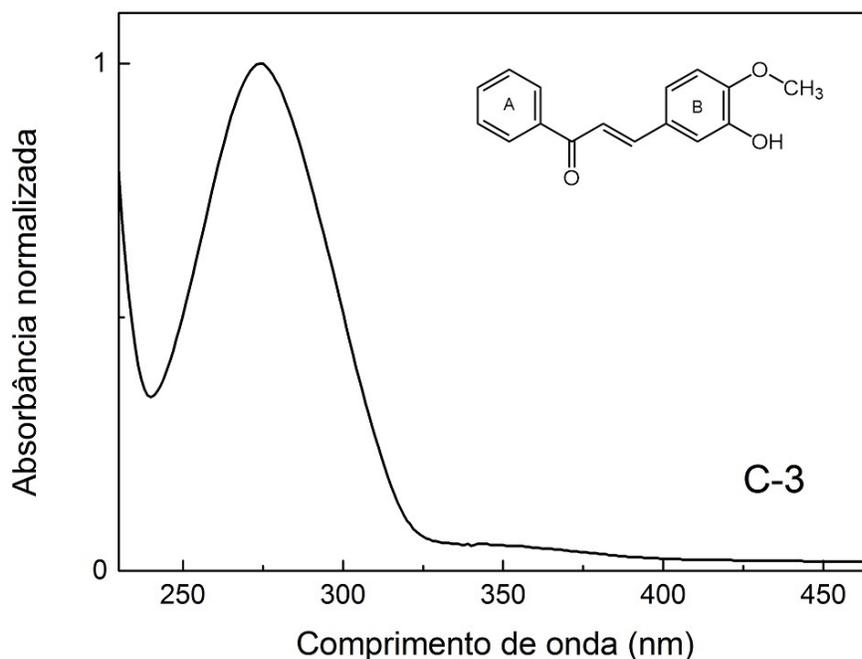


Figura 27 – Espectro de absorção linear normalizado do composto C-3.

Removendo-se todos os substituintes do anel B e adicionando um grupo metóxi na posição *para* do anel A, obtém-se um novo composto designado por C-4. Devido à assimetria das estruturas moleculares dos compostos do tipo chalconas, não se pode considerar que o composto C-4 seja o simétrico do C-2, ou vice-versa. Analisando o espectro de absorção linear normalizado do composto C-4 (figura 28) começa-se a perceber a influência dos substituintes laterais nas diferenças de energias entre as transições eletrônicas existentes. A banda de energia de referência está agora centrada em aproximadamente 314 nm, bem próximo da sua posição original, enquanto que o ombro localizado aproximadamente em 280 nm surge mais intenso, provavelmente devido à presença da metóxila no anel A, que pode ter potencializado a intensidade da banda de maior energia. A análise espectral do composto C-4 sugere que modificações no anel A podem provocar diferenças

de energia entre os orbitais HOMO e LUMO+1, por exemplo. Parece também confirmar-se que sem quaisquer alterações no anel B, não vai existir uma diferença relevante na diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO.

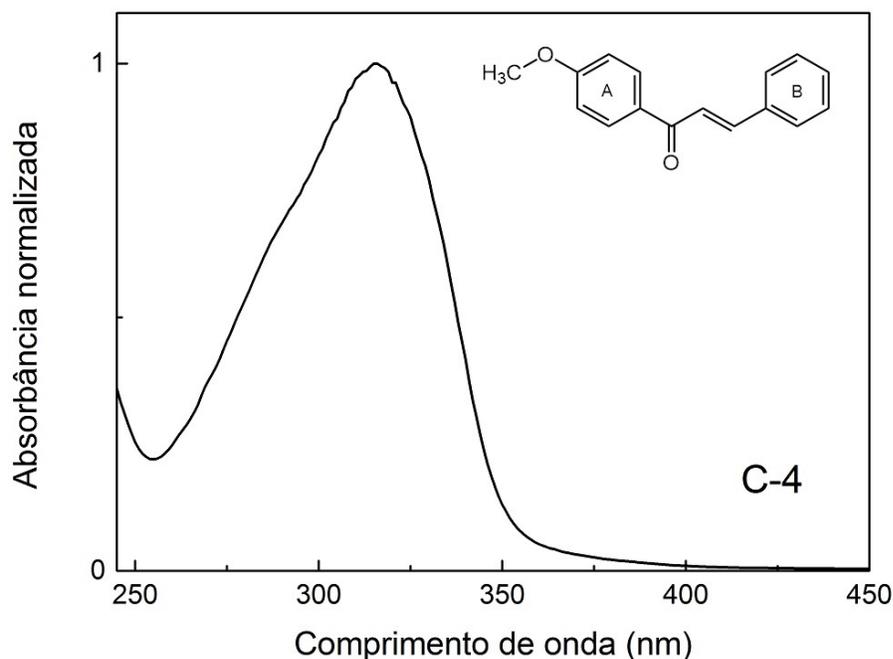


Figura 28 – Espectro de absorção linear normalizado do composto C-4, com a primeira modificação da estrutura molecular do anel A.

O próximo composto a ser analisado foi designado como C-5 voltando a possuir um grupo metóxi na posição *para* do anel B, ao passo que o anel A apresenta-se ligado a um dioxoleno. Baseado nas interpretações espectrais anteriores é esperado que a banda de referência volte à posição verificada para o composto C-2, isto é, aproximadamente em 340 nm, visto que agora a metóxi está no mesmo anel e na mesma posição do composto C-2. Espera-se também que a inclusão do dioxoleno no anel A provoque algum efeito de na banda de maior energia. O espectro de absorção do composto C-5, mostrado pela figura 29, registra um ligeiro deslocamento batocrômico em relação à posição central da banda de referência, situando-se agora em aproximadamente 346 nm, além de mostrar uma transição eletrônica de maior energia, mas de menor intensidade, que provavelmente

é devida ao novo substituinte do anel A. Parece estar cada vez mais claro que as modificações realizadas no anel A podem promover, deslocar ou alterar a intensidade das bandas de maior energia, nesta família de compostos.

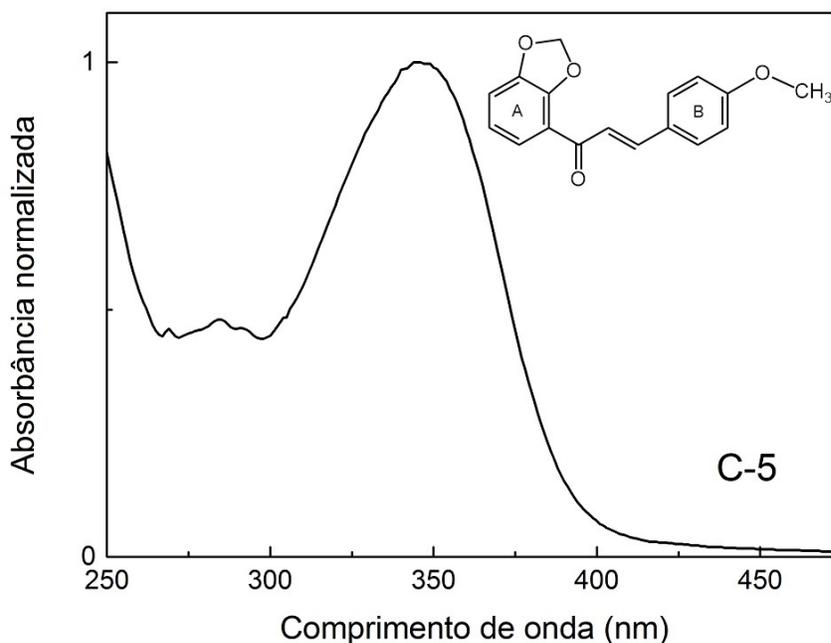
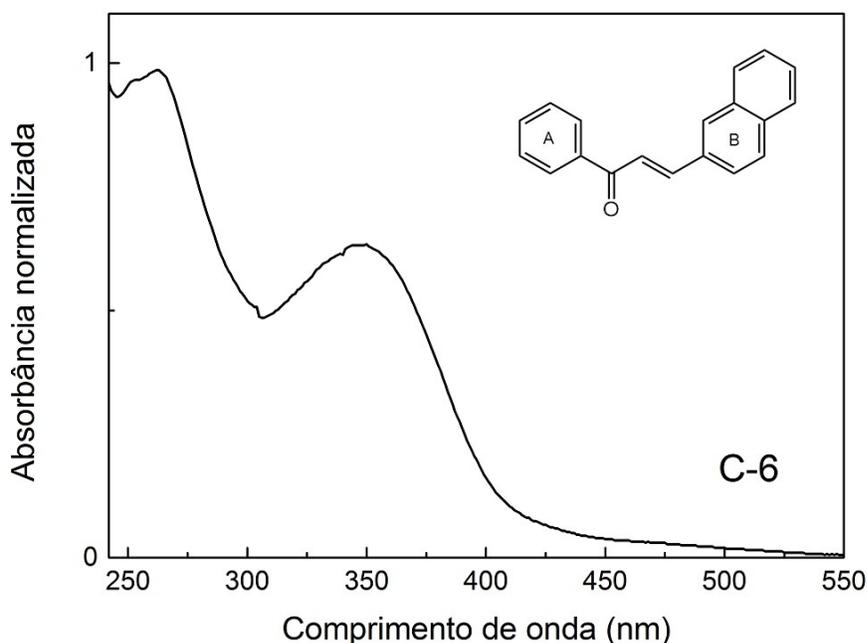


Figura 29 – Espectro de absorção linear normalizado do composto C-5.

Do ponto de vista da estrutura molecular, a principal característica do composto C-6 em relação aos demais compostos apresentados até o momento foi a alteração da estrutura fenólica do anel B, com a substituição do benzeno por um naftaleno. A literatura mostra que as estruturas moleculares isoladas do benzeno e do naftaleno apresentam uma diferença de aproximadamente 30 *nm* entre as posições centrais das suas bandas de transição de menor energia [94]. Com base na literatura e caso a análise espectral feita até ao momento esteja correta, espera-se que o espectro do respectivo composto mostre um deslocamento batocrômico de aproximadamente 30 *nm* em relação à banda de referência. A figura 30 mostra o espectro de absorção normalizado para o composto C-6, revelando que a posição central da banda de menor energia está aproximadamente em 347 *nm*, confirmando a previsão anterior. Verificou-se ainda uma diminuição de intensidade da banda de menor energia

em relação à banda de maior energia, que surge centrada em aproximadamente 280 nm.



O penúltimo composto a ser analisado é o C-7 que tem uma estrutura molecular semelhante ao composto C-6, com a exceção do grupo metóxi na posição *para* do anel A. Como não existe qualquer alteração molecular em relação ao anel B, logo não é esperado nenhuma alteração espectral significativa em relação à banda de menor energia, por outro lado espera-se alguma alteração nas bandas de maior energia. A análise do espectro de absorção (figura 31) revela que a posição central da banda de menor energia está centrada em aproximadamente 344 nm, confirmando o que se esperava em relação a essa banda. Já em relação às bandas de maior energia observa-se uma redução de intensidade, fazendo com que todas as transições eletrônicas permitidas aconteçam com aproximadamente a mesma intensidade. Até ao momento a interpretação espectral em função da alteração da estrutura molecular, mostra-se coerente no que diz respeito à banda de menor energia.

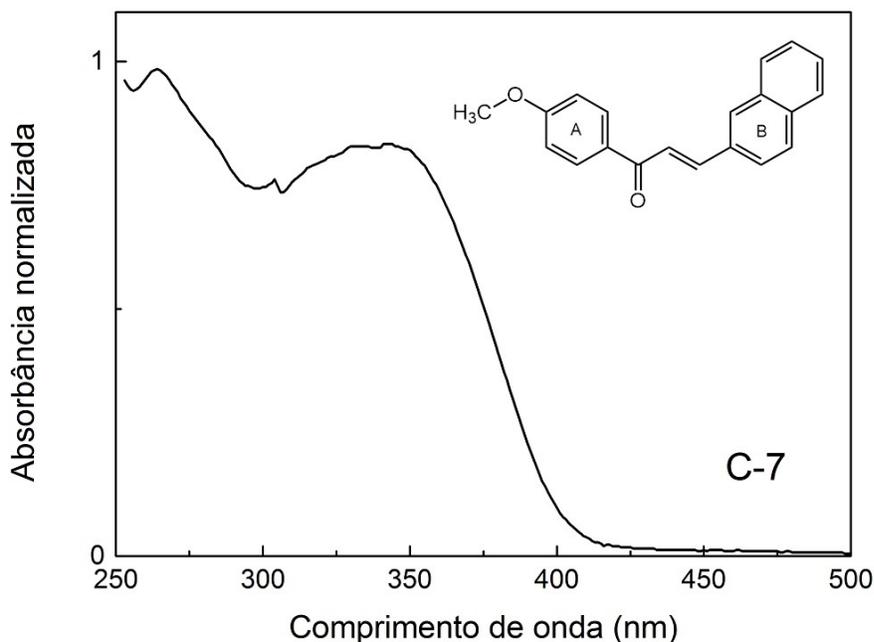


Figura 31 – Espectro de absorção linear normalizado do composto C-7.

O composto C-8 é a última estrutura molecular derivada das chalconas a ser analisada neste trabalho, voltando a ter o benzeno como composto aromático do anel B, sendo que agora conta com duas metóxilas nas posições *para* de cada anel. Uma vez que o anel B deste composto apresenta-se igual à estrutura molecular do C-2, pelos resultados anteriores espera-se que a posição espectral da banda de energia de referência do composto C-8 seja semelhante à do C-2. Pode-se utilizar a mesma analogia em relação ao anel A, que apresenta a mesma estrutura molecular do composto C-4, prevendo-se que a banda de maior energia entre os compostos C-8 e C-4 sejam espectralmente idênticas. O espectro de absorção linear normalizado do composto C-8 é apresentado na figura 32, revelando que as bandas de menor e maior energia estão centradas em aproximadamente 338 e 290 nm, respectivamente, de acordo com o esperado.

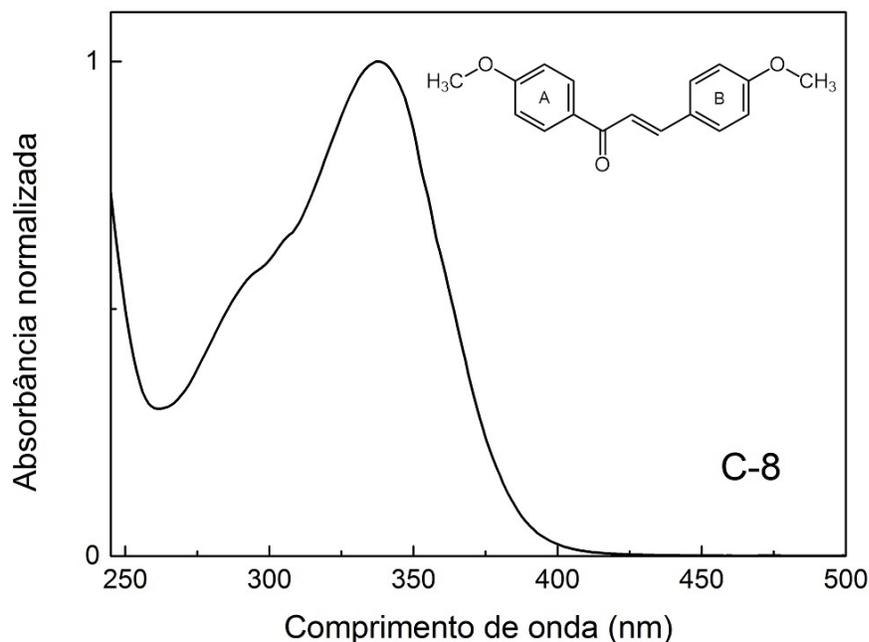


Figura 32 – Espectro de absorção linear normalizado do composto C-8.

Através da análise espectral da absorção via um fóton dos compostos do tipo chalconas estudados neste trabalho, pode-se concluir que todas as alterações moleculares efetuadas no anel B provocaram alterações na forma de linha do espectro da AIF, que podem ser caracterizadas da seguinte forma:

- Redução da diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, quando apenas um grupo doador está presente na posição *para*;
- Aumento da diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, quando existem em simultâneo dois grupos doadores na posição *para* e *meta*;
- Diminuição da intensidade de transição entre os orbitais HOMO e LUMO, quando a estrutura fenólica do anel B aumenta.

Relativamente ao anel A, parece existir uma relação entre as alterações moleculares do mesmo em relação às bandas de maior energia, embora a análise espectral não tenha sido suficiente para se

determinar tal relação.

De uma forma geral as bandas de absorção de compostos que possuam cetonas α, β -insaturadas advêm de transições eletrônicas do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ [94]. Devido à maior probabilidade de ocorrência da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em relação à transição $n \rightarrow \pi^*$, pode-se concluir que as bandas de energia observadas experimentalmente, dos compostos estudados até o momento correspondem às transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ [95].

4.1.2 Primeira hiperpolarizabilidade molecular

Estudos anteriores [96–98] mostram que estruturas moleculares com uma elevada primeira hiperpolarizabilidade molecular (β_{HRS}) possuem em suas extremidades substituintes com uma boa capacidade de doar e/ou aceitar elétrons, além de uma longa cadeia conjugada. De uma forma geral, a causa deste efeito óptico não linear está associado à assimetria da distribuição de carga, promovendo com maior ou menor facilidade a deslocalização da nuvem eletrônica dentro da respectiva estrutura molecular, quando esta interage com uma radiação da alta intensidade [6, 7]. Utilizando a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh através do método de referência externa, ou seja, usando um composto referência com um valor de β_{HRS} conhecido, pode-se determinar o valor de β_{HRS} das estruturas moleculares dos compostos do tipo chalconas em solução, de uma forma relativamente simples. Como já foi referido anteriormente, na seção 3.3, a amostra padrão escolhida, isto é, o composto que vai ser usado como referência foi a para-nitroanilina, cuja estrutura molecular está representada na figura 33.

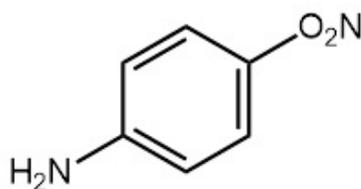


Figura 33 – Estrutura molecular da para-nitroanilina (PNA).

Os valores de β_{HRS} obtidos para o PNA variam entre 17,5 e $38,4 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$, em função do solvente utilizado [78]. As amostras do tipo chalconas estudadas não possuem uma longa cadeia conjugada, sendo assim não é esperado uma grande diferença dos valores de β_{HRS} em relação à amostra padrão. De modo semelhante a análise espectral de um fóton, tenta-se averiguar a influência dos substituintes e das respectivas posições nos anéis para o engrandecimento do sinal do HRS.

Seguindo a metodologia da técnica de HRS, apresentada no capítulo 3.3, é necessário em primeiro lugar verificar se existe a dependência quadrática entre a intensidade da luz espalhada no segundo harmônico ($I(2\omega)$) e a intensidade da luz incidente na amostra ($I(\omega)$) para várias concentrações dos compostos do tipo chalconas e também para a amostra padrão. A figura 34 confirma essa dependência quadrática para uma das cinco concentrações utilizadas do composto C-3 e do PNA. O mesmo procedimento foi efetuado para todas as concentrações, de todos os compostos, tendo sido constatada a existência da dependência quadrática. Em segundo lugar, deve-se verificar a dependência linear entre a razão entre ($I(2\omega)$) e ($I^2(\omega)$) em função de diferentes concentrações (N), como mostra a figura 35, também para o composto C-3 e PNA.

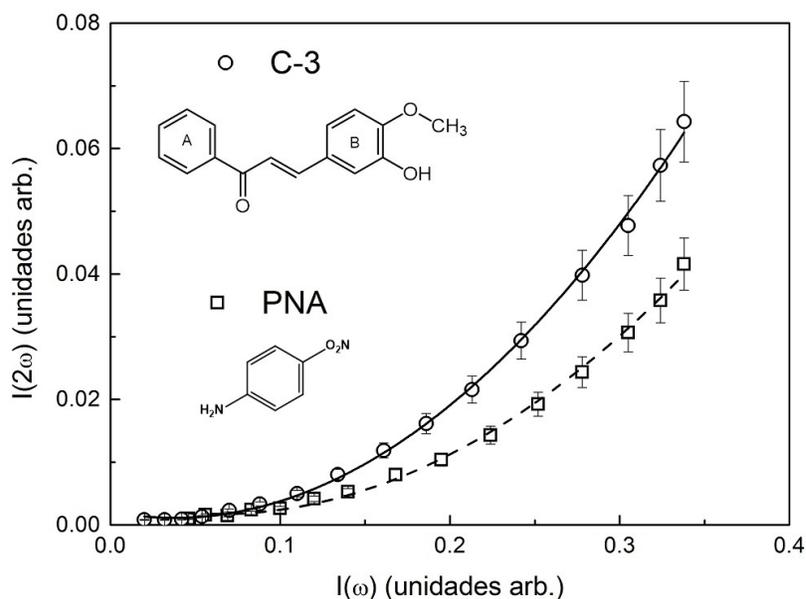


Figura 34 – Sinais experimentais do HRS relativos a uma única concentração do PNA (quadrados) e para o composto C-3 (círculos). As linhas sólida e tracejada representam o ajuste quadrático dos pontos experimentais para o PNA e para o composto C-3, respectivamente.

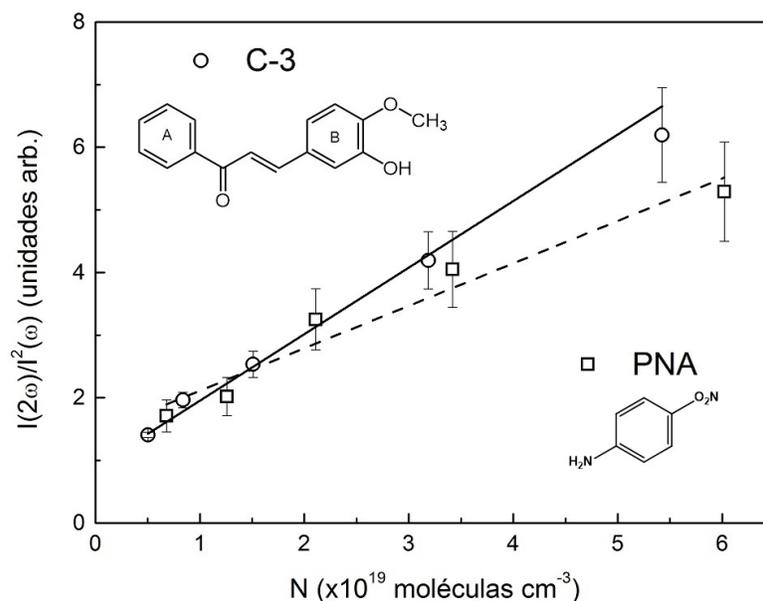


Figura 35 – Valores experimentais dos coeficientes quadráticos em função das cinco concentrações do PNA (quadrados) e do composto C-3 (círculos). As linhas tracejada e sólida representam o ajuste linear dos pontos experimentais para o PNA e para o composto C-3, respectivamente. A inclinação do ajuste linear vai determinar os valores de B_{PNA} e B_{C-3} , como demonstrado na seção 3.3.

Os ajustes lineares dos valores dos coeficientes quadráticos irão permitir encontrar os valores das inclinações dos compostos C-3 e PNA, que por sua vez deverão ser substituídos na equação 3.8, afim de obter-se o valor β_{HRS} para o composto C-3, que no caso foi de aproximadamente $38,4 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$. A mesma metodologia foi aplicada a todos os compostos e os resultados obtidos foram compilados e apresentados no gráfico de barras representado pela figura 36. O resultado de β_{HRS} obtido para os compostos C-1 e C-2 estão representados pelas duas primeiras barras (cinza escuro) da figura 36 e devem ser comparados com a última barra da mesma cor que mostra o valor do β_{HRS} para o PNA em metanol, obtido na literatura [78]. Os valores de β_{HRS} para os restantes compostos estão representados pelas barras brancas e devem ser comparados com a penúltima barra, que indica o valor do β_{HRS} para o PNA em diclorometano [37]. A maior hiperpolarizabilidade molecular obtida pertence ao composto C-3, com aproximadamente um valor 2,5 vezes superior ao valor do β_{HRS} do PNA em diclorometano, enquanto que o menor valor do β_{HRS} é disputado entre os compostos C-1, C-4 e C-5, cujos valores são semelhantes ao composto de referência.

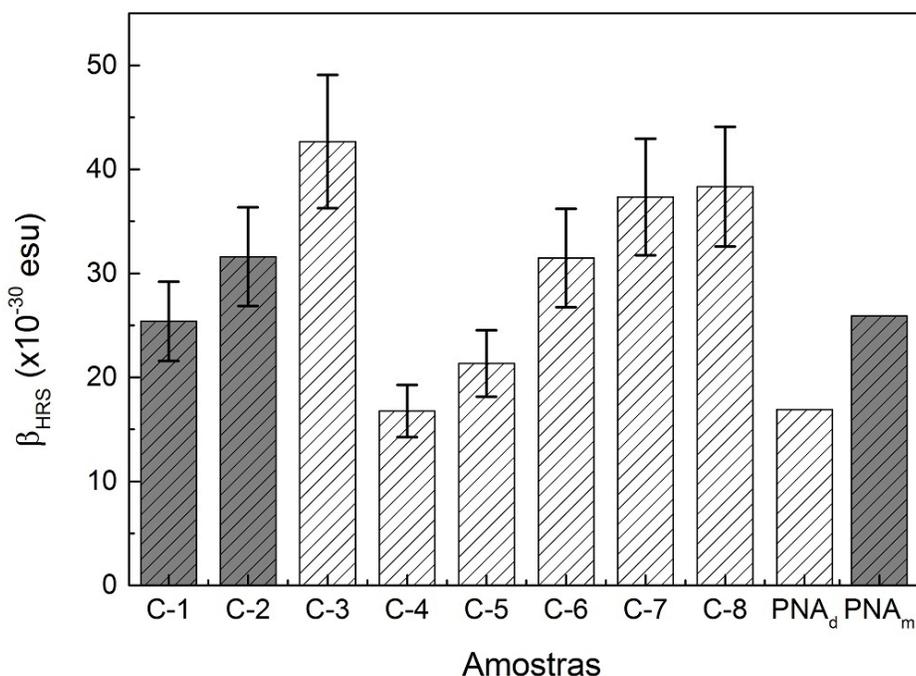


Figura 36 – Valores da primeira hiperpolarizabilidade molecular de todos os compostos do tipo chalconas e do composto PNA, em meio solvente metanol (PNA_m) e diclorometano (PNA_d).

A provável causa do composto C-3 apresentar o maior valor β_{HRS} poderá ser atribuída à presença de dois grupos doadores eletrônicos no anel B, que podem criar uma maior densidade de carga numa das extremidades da estrutura molecular, provocando uma maior assimetria na distribuição eletrônica de carga em relação aos demais compostos. É provável que a disputa pelo menor valor dos compostos C-1, C-4 e C-5 seja devido a um maior equilíbrio na distribuição de carga. O composto C-1 não possui qualquer substituinte lateral apresentando um valor de β_{HRS} semelhante ao PNA. Apesar do composto C-4 possuir uma metóxila no anel A, o seu resultado experimental obtido também foi semelhante ao PNA, indicando que o substituinte não foi suficiente para influenciar a distribuição de carga.

4.1.3 Seção de choque da absorção de dois fótons

Os valores da seção de choque da absorção de dois fótons dos compostos do tipo chalconas foram obtidos após a determinação experimental do coeficiente de absorção de dois fótons em solução, através da técnica de varredura-Z, em meio solvente metanol para os compostos C-1 e C-2 e em meio solvente diclorometano para os demais compostos. As figuras 37 e 38 mostram as assinaturas características da absorção de dois fótons dos compostos C-4 e C-7, respectivamente. O composto C-4 apresenta apenas uma curva de transmitância normalizada que corresponde ao máximo da principal banda de A2F permitida e detectada, enquanto que o composto C-7 apresenta duas curvas de transmitância, uma vez que foram detectadas duas bandas permitidas por A2F.

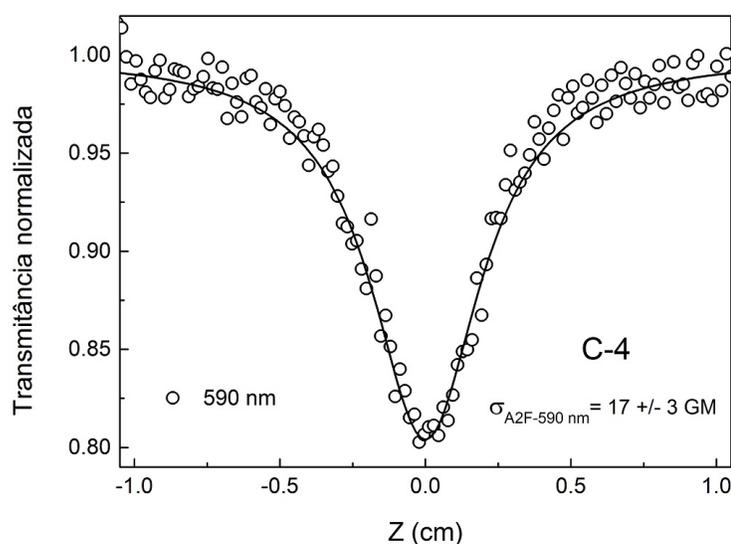


Figura 37 – Curva de varredura-Z para o composto C-4. A linha contínua representa o ajuste da transmitância normalizada dos pontos experimentais (círculos), para o máximo da banda de A2F de menor energia.

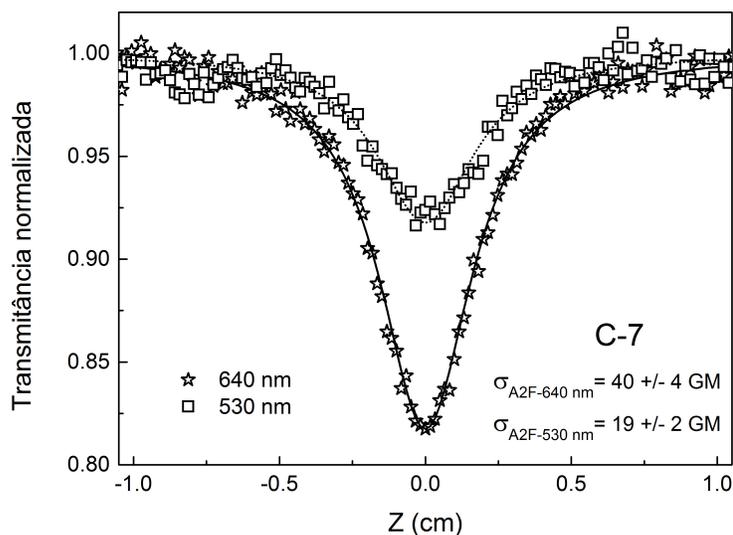


Figura 38 – Curvas de varredura-Z para a chalcona C-7. As linhas contínua e tracejada representam o ajuste da transmitância normalizada dos pontos experimentais (símbolos), para o máximo da banda de A2F de maior e menor energia, respectivamente.

Após a seleção do intervalo espectral adequado para a determinação dos valores experimentais do α_{A2F} de cada composto e sabendo a concentração de cada amostra, utiliza-se a equação 3.25 do capítulo 3.4.1 para determinar os valores da σ_{A2F} . A equação 3.26 do capítulo 3.4.2 enuncia a seção de choque de absorção de dois fótons em função da frequência, permitindo ajustar os pontos experimentais através do modelo teórico SOS. Como se pode verificar pela figura 39 o composto C-4 apresenta apenas uma banda de energia permitida pela A2F cujo seu máximo corresponde a uma frequência de aproximadamente $5,08 \times 10^{14} \text{ Hz}$ (590 nm). Já o espectro de A2F do composto C-7 representado pela figura 40 revela que existem duas bandas de energia permitidas via A2F, em que os máximos da banda de menor e maior energia correspondem às frequências aproximadas de $4,67 \times 10^{14} \text{ Hz}$ (640 nm) e $5,66 \times 10^{14} \text{ Hz}$ (530 nm), respectivamente. O modelo de ajuste teórico do SOS para dois estados finais, definido pela equação 4.1, vai ser usado para ajustar o espectro

experimental do composto C-4.

$$\sigma_{A2F} = \frac{4}{5\pi} \frac{(2\pi)^4}{(ch)^2} \left[\frac{\nu^2}{(\nu_{01} - \nu)^2 + \Gamma_{01}^2} \times \left(\frac{|\mu_{01}|^2 |\Delta\mu_{01}|^2 \Gamma_{01}}{(\nu_{01} - 2\nu)^2 + \Gamma_{01}^2} + \frac{|\mu_{12}|^2 |\mu_{01}|^2 \Gamma_{02}}{(\nu_{02} - 2\nu)^2 + \Gamma_{02}^2} \right) \right] \quad (4.1)$$

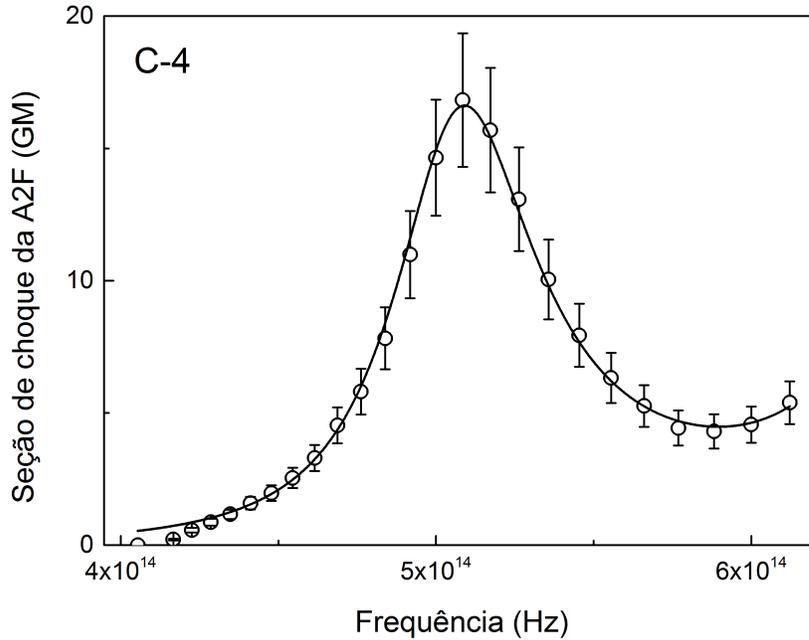


Figura 39 – Ajuste do espectro da seção de choque de absorção de dois fótons para a chalcona C-4, pelo método SOS com dois estados finais.

Para o caso de um sistema com três estados finais, a expressão do SOS é descrita pela equação 4.2, que será utilizada para ajustar o espectro experimental do composto C-7. Este procedimento foi adotado para os demais compostos.

$$\sigma_{A2F} = \frac{4}{5\pi} \frac{(2\pi)^4}{(ch)^2} \left[\frac{\nu^2}{(\nu_{01} - \nu)^2 + \Gamma_{01}^2} \times \left(\frac{|\mu_{01}|^2 |\Delta\mu_{01}|^2 \Gamma_{01}}{(\nu_{01} - 2\nu)^2 + \Gamma_{01}^2} + \frac{|\mu_{12}|^2 |\mu_{01}|^2 \Gamma_{02}}{(\nu_{02} - 2\nu)^2 + \Gamma_{02}^2} + \frac{|\mu_{13}|^2 |\mu_{01}|^2 \Gamma_{03}}{(\nu_{03} - 2\nu)^2 + \Gamma_{03}^2} \right) \right] \quad (4.2)$$

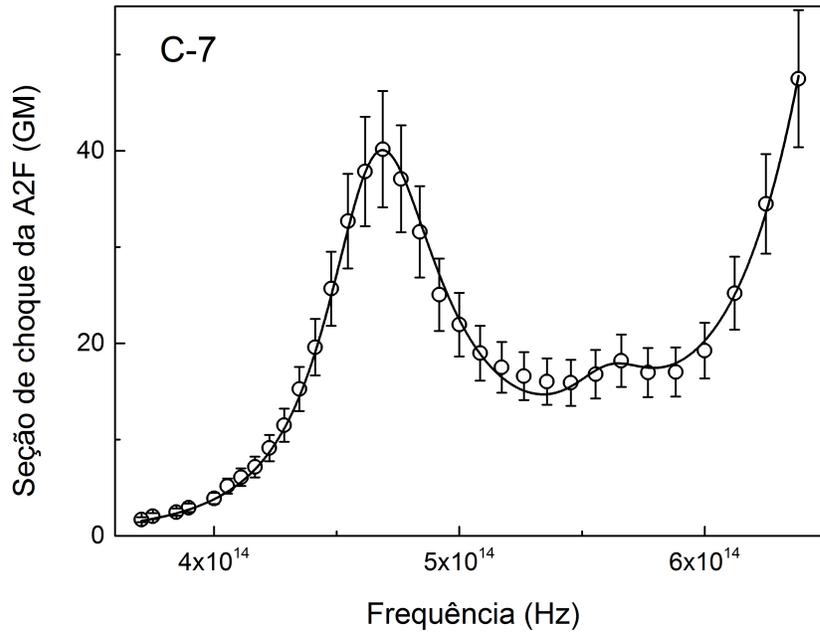


Figura 40 – Ajuste do espectro da seção de choque de absorção de dois fótons para a chalcona C-7, pelo método SOS com três estados finais.

A maioria dos parâmetros espectroscópicos utilizados no ajuste do SOS podem ser obtidos a partir do espectro de absorção de um fóton, tais como: frequências de transição ν_{01} , ν_{02} e ν_{03} , que correspondem às frequências do máximo da banda de energia do estado fundamental para o primeiro, segundo e terceiro estado excitado, respectivamente; as constantes de amortecimento Γ_{01} , Γ_{02} e Γ_{03} que estão relacionadas com as larguras de banda de transição do estado fundamental para o primeiro, segundo e terceiro estado excitado, respectivamente; o momento de dipolo de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado μ_{01} pode ser determinado através da equação 4.3. A variação do momento do dipolo de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado, denominado por $\Delta\mu_{01}$, os momentos de dipolo de transição do primeiro estado excitado para o segundo estado excitado e do primeiro estado excitado para o terceiro estado excitado, definidos por μ_{12} e μ_{13} , respectivamente, são considerados parâmetros de ajuste.

O momento de dipolo de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado μ_{01} é expresso em unidades de Debyes (D) e pode ser calculado através da equação 4.3 [99], em que h

é a constante de Planck, c a velocidade da luz, N a densidade molecular, n o índice de refração, L é o fator de Onsager [100], ν_{01} a frequência correspondente ao máximo da banda de A1F de menor energia e $\int \alpha_{A1F}(\nu) d\nu$ é a área da banda de menor energia obtida através do espectro da A1F.

$$\mu_{01} = \sqrt{\frac{3}{8\pi^3} \frac{hc}{N} \frac{n}{L^2} \frac{1}{\nu_{01}} \int \alpha_{A1F}(\nu) d\nu} \quad (4.3)$$

Todos os espectros experimentais obtidos via dois fótons foram ajustados pelo modelo teórico do SOS e os resultados são apresentados na tabela 4. Verifica-se que os valores mínimos e máximos obtidos para $\Delta\mu_{01}$ foram de 3,93 D e 10,02 D correspondendo aos compostos C-1 e C-8, respectivamente. Os valores experimentais máximos e mínimos obtidos para a μ_{01} foram de 6,50 D e 3,38 D para os compostos C-6 e C-2. Os compostos C-8 e C-6 atingiram valores máximos de $\Delta\mu_{01}$ e μ_{01} , respectivamente, mas não foram suficientes para que qualquer um deles atingisse o maior valor de σ_{A2F} , revelando que estes parâmetros sozinhos são insuficientes para que se possa prever valores de σ_{A2F} . O composto C-7 obteve um valor para a σ_{A2F} de aproximadamente 40 GM para a banda de menor energia, o dobro do valor obtido para o composto C-6, estimando-se o valor para $\Delta\mu_{01}$ de 8,01 D e obtendo-se experimentalmente para μ_{01} o valor de 5,90 D , com aproximadamente o mesmo valor de Γ_{01} do composto C-6.

Tabela 4 – Valores usados e obtidos através do ajuste SOS para todos os compostos do tipo chalconas.

Amostra	Γ_{01} $\times 10^{13} Hz$	Γ_{02} $\times 10^{13} Hz$	Γ_{03} $\times 10^{13} Hz$	$\Delta\mu_{01}$ D	μ_{01} D	μ_{12} D	μ_{13} D
C-1	8,1	10,5	—	3,93	6,24	5,69	—
C-2	6,4	16,1	—	7,87	3,38	7,62	—
C-3	5,4	5,1	11,0	2,86	4,73	3,14	7,79
C-4	5,7	7,4	—	7,67	3,84	3,95	—
C-5	7,3	5,3	8,9	6,86	5,30	2,21	4,31
C-6	5,8	5,5	8,9	4,12	6,50	2,14	3,38
C-7	5,9	2,8	8,1	8,01	5,90	1,82	6,28
C-8	6,7	9,5	8,9	10,02	3,91	4,04	7,18

É importante enfatizar que todos os compostos estudados do tipo chalconas possuem estruturas moleculares assimétricas, existindo uma elevada probabilidade que transições eletrônicas permitidas por um fóton sejam também permitidas por dois fótons, devido à relaxação das regras de seleção [101], esperando-se que o espectro de dois fótons replique aproximadamente a forma de linha do espectro de um fóton. Para o caso de estruturas moleculares com elevado grau de simetria, transições permitidas por um fóton são proibidas por dois fótons e vice-versa [102].

A figura 41 mostra ambos os espectros de absorção de um e dois fótons para o composto C-1, podendo verificar-se que a banda de energia permitida por dois fótons está centrada em aproximadamente 610 nm correspondendo à metade da energia necessária da banda observada por um fóton, isto é, o nível de energia acessado por um fóton também foi acessado por dois fótons, o que indica que houve a relaxação das regras de seleção.

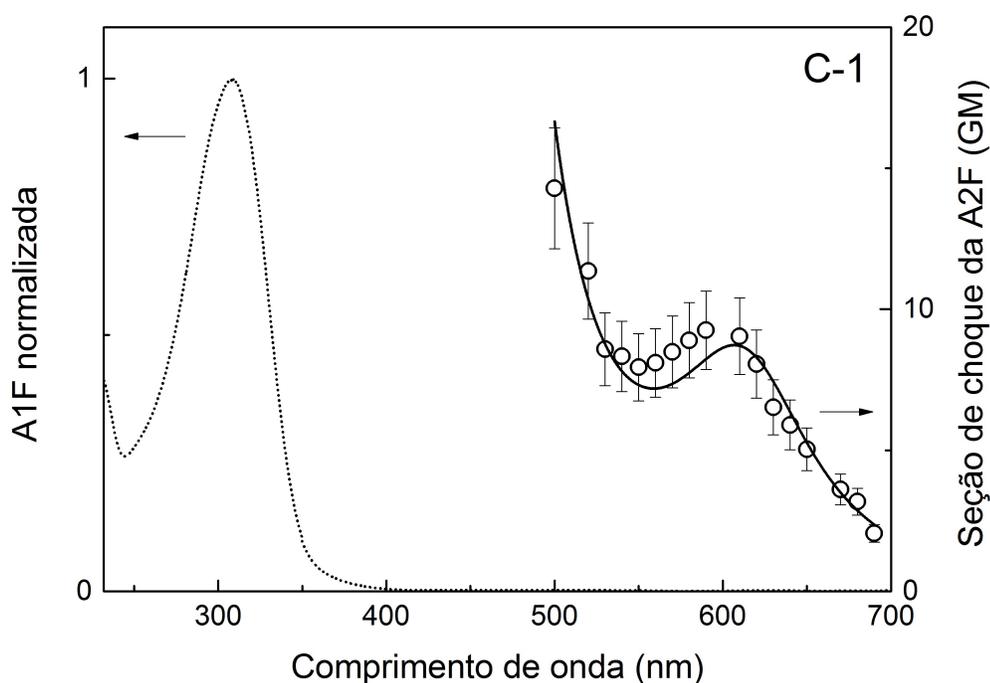


Figura 41 – Espectro experimental da seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) da chalcona sem substituintes (C-1).

Os compostos C-2, C-4 e C-8 vão ser analisados em conjunto no que diz respeito às transi-

ções de um e dois fótons, através da figura 42. A diferença entre os respectivos compostos é o grupo metóxi que se vai alternando do anel B, para o anel A e em ambos os anéis. Os espectros de A2F acompanham o espectro da A1F, ou seja, o deslocamento provocado na banda de menor energia acessada via um fóton, devido à presença do grupo metóxi no anel B, faz com que haja também o deslocamento na banda de menor energia via dois fótons. Em relação ao ombro localizado aproximadamente em 280 nm , responsável pela banda de maior energia, não é tão perceptível nos espectros de A2F dos compostos C-2 e C-4, mas faz-se notar no composto C-8 através do ligeiro aumento da seção de choque da A2F aproximadamente em 525 nm já bem próximo do efeito de engrandecimento por ressonância.

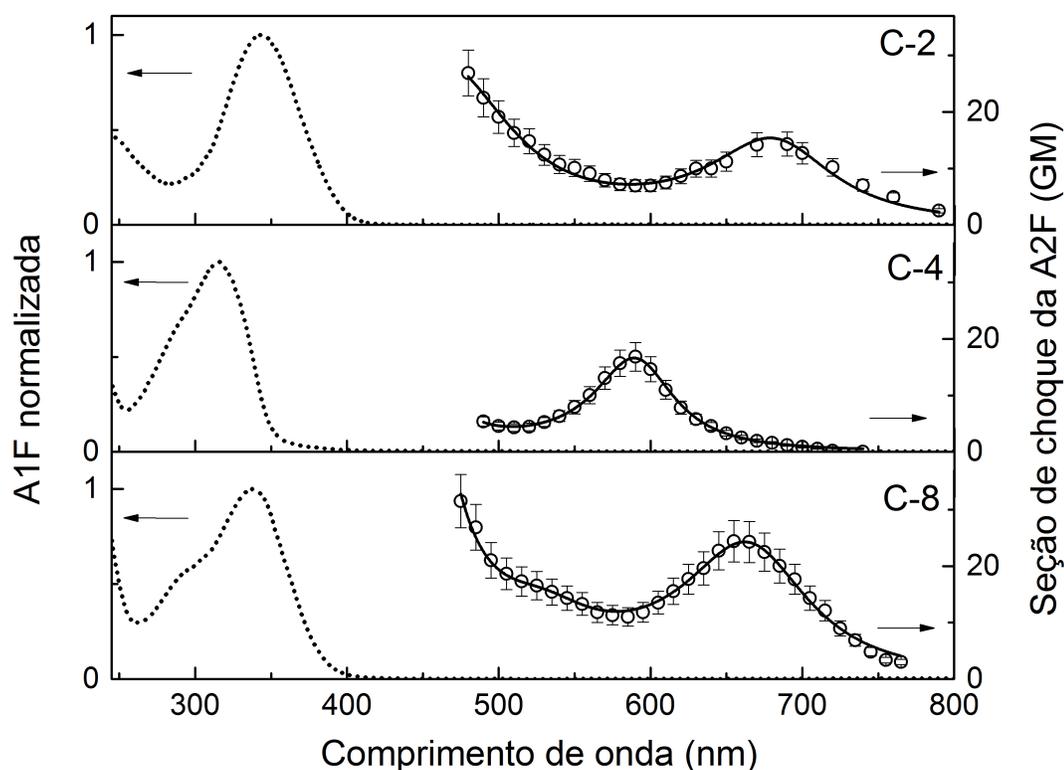


Figura 42 – Espectro experimental da seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) das chalconas com o substituinte lateral metóxila no anel B (C-2), no anel A (C-4) e em ambos os anéis (C-8).

Por compartilhar um naftaleno em substituição ao benzeno do anel B, os compostos C-6 e C-7 serão analisados também em conjunto, visto que a única diferença entre ambos é um grupo

metóxi no anel A do C-7. Espera-se mais uma vez que a forma de linha do espectro de A1F seja reproduzida pelo espectro de A2F, mas a análise da figura 43 revela que a banda de menor energia permitida por dois fótons do composto C-7 está centrada em aproximadamente 650 nm, enquanto que a mesma banda acessada via um fóton está centrada em 344 nm, ou seja, existe um desvio da posição central da banda que seria esperada em aproximadamente 700 nm da banda via dois fótons. Este desvio poderá estar relacionado com a presença do grupo metóxi no anel A, fazendo com que provavelmente a estrutura molecular do composto torne-se menos assimétrica, implicando em um menor relaxamento das regras de seleção, o que não foi constatado para o composto C-6.

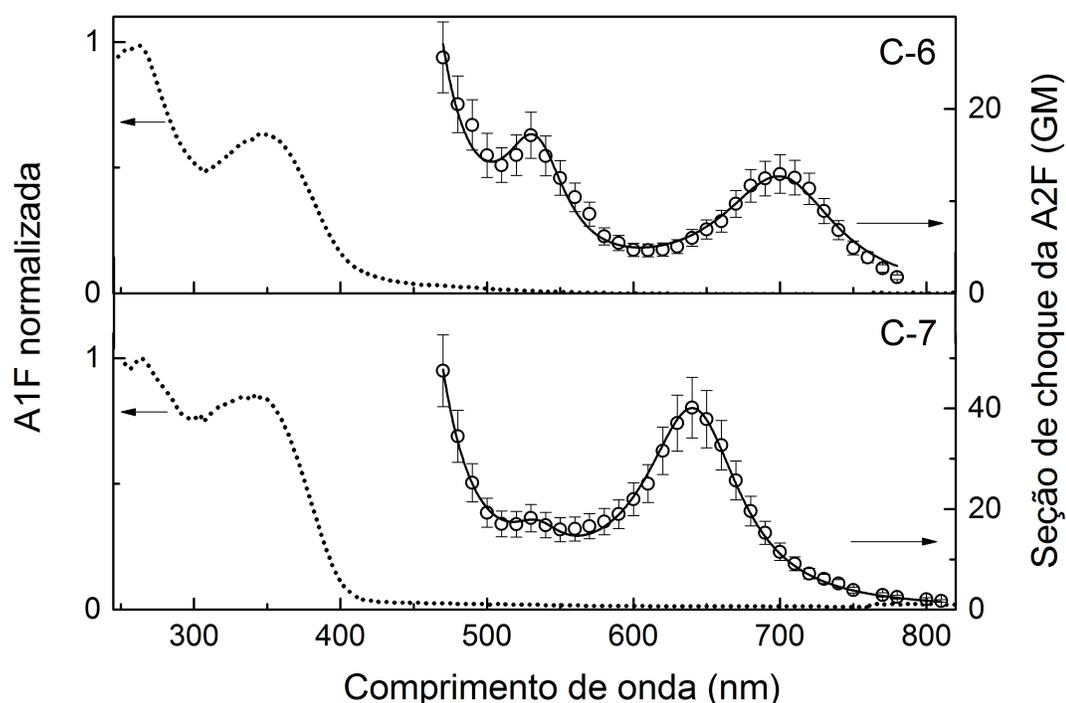


Figura 43 – Espectro experimental de seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) das chalconas C-6 e C-7.

O composto C-3, à semelhança do C-1, apresenta um dos valores mais baixos da σ_{A2F} , revelando que dois grupos doadores no mesmo anel podem surtir um efeito de diminuição da deslocalização eletrônica, provavelmente devido à competição dos elétrons doados pelos grupos metóxi e

hidróxi [103]. Essa provável competição fez com que a banda de energia via dois fótons centrada em aproximadamente 550 nm tenha um valor de σ_{A2F} próximo aos 10 GM , valor idêntico ao da chalcona sem substituintes. Ainda em relação a esta banda de energia verifica-se que provavelmente haja um relaxamento maior das regras de seleção, uma vez que a diferença de energia entre as bandas acessadas via um e dois fótons é aproximadamente metade, como ilustra a figura 44. Em relação ao composto C-5, também ilustrado na mesma figura, verifica-se a existência de duas bandas de energia permitidas via dois fótons, centradas em aproximadamente 530 nm e 640 nm acompanhando o espectro de A1F, mas com um desvio de aproximadamente 40 nm em relação ao espectro de um fóton, provavelmente devido a um menor relaxamento das regras de seleção.

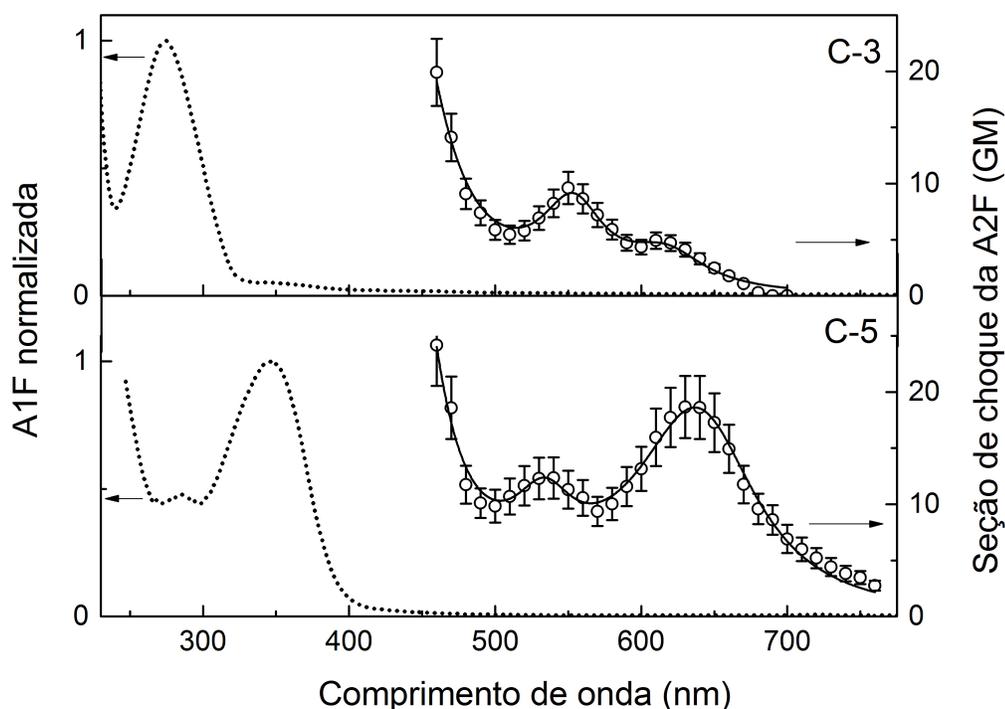


Figura 44 – Espectro experimental da seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) das chalconas C-3 e C-5.

4.1.4 Resultados teóricos

Com o intuito de procurar um melhor entendimento do processo da primeira hiperpolarizabilidade molecular e da absorção de dois fótons em estruturas moleculares do tipo chalconas, métodos de química quântica foram utilizados para determinar polarizabilidades moleculares e transições eletrônicas permitidas por um e dois fótons. Este estudo foi dividido em quatro etapas:

- a) Foi empregada a teoria do funcional da densidade (DFT, da sigla em inglês *Density Functional Theory*) [104], através do programa Gaussian 09 [105] empregando o funcional híbrido B3LYP (Becke, *three-parameter*, Lee-Yang-Parr) com a função de base convencional 6-311G(d,p) [106], para determinar a geometria molecular em equilíbrio de todos os compostos em vácuo e em meio solvente;
- b) Para o cálculo das componentes do tensor da primeira hiperpolarizabilidade em regime estático ($\omega = 0$ a.u.) e dinâmico ($\omega = 0.04282$ a.u.) foi também usado o método DFT, através do programa Dalton para os compostos C-1 e C-2 [99] e o programa Gaussian 09 para os restantes compostos. Em ambos os programas foram empregados o funcional híbrido CAM-B3LYP com o conjunto base 6-311++G(d,p) [107] para todos os compostos em vácuo e em meio solvente;
- c) O método da teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT, da sigla em inglês *Time-Dependent Density Functional Theory*) [108] foi utilizado para calcular as transições eletrônicas via um fóton, utilizando o programa Dalton [109] para os compostos C-1 e C-2 e o programa Gaussian 09 para os demais compostos. Em ambos os programas foram empregados o funcional híbrido CAM-B3LYP com o conjunto base 6-311++G(d,p) para todos os compostos em vácuo e em meio solvente;
- d) Para calcular as transições eletrônicas via dois fótons dos compostos C-1 e C-2 foi utilizado o formalismo da função resposta quadrática [110] que está implementado no programa Dalton

e depois utilizando o método TD-DFT com o mesmo funcional híbrido e conjunto base da etapa anterior, tanto em vácuo como em meio solvente. As transições via dois fótons dos restantes compostos foram calculadas através do programa Gaussian 09, usando o método TD-DFT com a aproximação Tamm-Dancoff (TDA) [111] empregando o funcional híbrido CAM-B3LYP com o conjunto base 6-311++G(d,p) em vácuo e em meio solvente. Os valores dos momentos de dipolo de transição obtidos através dos cálculos são analisados por meio de um código proprietário programado no ambiente do programa IgorPro, desenvolvido por Kenji Kamada e Koji Ohta, possibilitando estimar o valor das seções de choque da A2F.

É importante ressaltar que todos os cálculos no qual foi considerando o efeito do solvente, foram realizados utilizando o modelo contínuo polarizável (PCM, da sigla em inglês Polarizable Continuum Model) [112] implementado em ambos os programas (Dalton e Gaussian 09).

Verificou-se que as geometrias de equilíbrio em vácuo e em meio solvente são praticamente idênticas, revelando que o efeito solvente não causa conformações angulares relevantes entre os átomos das estruturas moleculares.

A tabela 5 mostra os resultados teóricos para a primeira hipolarizabilidade molecular (β^{teo}) no regime estático e dinâmico, em vácuo e em meio solvente. O meio solvente simulado para os compostos C-1 e C-2 foi metanol, e para os restantes compostos foi o diclorometano.

A tabela 6 apresenta os valores teóricos obtidos dos primeiros quatro estados de energia, relativos à absorção de um fóton e à absorção de dois fótons, expressos pela força do oscilador (f) e pela seção de choque da A2F teórica (σ_{A2F}^{teo}), respectivamente. Lembrando que para os compostos C-1 e C-2 o meio solvente foi o metanol, enquanto que para os restantes compostos o meio solvente foi o diclorometano.

Tabela 5 – Valores teóricos para a primeira hiperpolarizabilidade molecular estática e dinâmica do compostos do tipo chalconas. β^{teo} em $10^{-30} esu$ e $\lambda_{exc} = 1064 nm$.

Amostra	em vácuo		em solvente	
	$\beta^{teo}(0; 0, 0)$	$\beta^{teo}(-2\omega; \omega, \omega)$	$\beta^{teo}(0; 0, 0)$	$\beta^{teo}(-2\omega; \omega, \omega)$
C-1	5,3	9,1	17,2	18,5
C-2	13,6	24,4	42,4	50,1
C-3	11,1	26,5	28,5	53,4
C-4	1,8	5,4	6,2	13,0
C-5	20,9	35,2	47,3	62,3
C-6	6,8	16,4	16,6	30,6
C-7	9,9	19,3	22,9	35,2
C-8	25,4	21,4	38,9	38,8

Os valores teóricos obtidos para a primeira hiperpolarizabilidade molecular no regime dinâmico e em meio solvente, estiveram de acordo com os experimentais, assumindo uma margem de erro de aproximadamente 20%, para todos os compostos com exceção do C-2 e C-5.

Em relação à absorção de um e dois fóton verifica-se pelos valores calculados para a força do oscilador que a banda mais intensa de todos os compostos é a banda de menor energia, com a exceção dos compostos C-6 e C-7, em que a banda de menor energia é menos intensa em relação às bandas de maior energia, estando de acordo com o espectro experimental. Os cálculos químico-quânticos revelam que a posição espectral das bandas correspondentes às transições eletrônicas mais prováveis está de acordo com o espectro experimental obtido, considerando um desvio espectral de até mais ou menos 30 nm devido à superestimação ou subestimação das energias por parte da função de base convencional usada. Em relação aos valores da seção de choque da A2F calculados, pode-se afirmar que para todos os compostos existe uma superestimação dos valores teóricos em relação aos obtidos experimentalmente.

Tabela 6 – Valores teóricos para as transições eletrônicas da A1F e A2F dos compostos do tipo chalconas, em que f é a força do oscilador da transição eletrônica da A1F e σ_{A2F}^{teo} é a seção de choque da A2F.

Amostra	em vácuo				em solvente			
	n	E [nm]	f	σ_{A2F}^{teo} [GM]	E [nm]	f	σ_{A2F}^{teo} [GM]	
C-1	1	292	0.736	6	312	0.846	12	
	2	256	0.006	0	272	0.036	0	
	3	207	0.257	17	262	0.017	1	
	4	197	0.176	25	254	0.162	42	
C-2	1	312	0.842	11	337	0.958	20	
	2	258	0.010	2	261	0.003	1	
	3	253	0.027	0	260	0.032	0	
	4	244	0.128	28	252	0.186	72	
C-3	1	249	0.842	14	281	0.144	19	
	2	218	0.115	13	275	0.908	21	
	3	207	0.257	17	234	0.125	11	
	4	197	0.176	25	215	0.366	37	
C-4	0	284	0.011	17	312	0.015	21	
	1	267	0.728	17	287	1.035	21	
	2	249	0.222	35	275	0.908	46	
	3	207	0.257	17	235	0.030	34	
C-5	1	324	0.266	20	346	1.145	60	
	2	314	0.773	17	317	0.105	46	
	3	276	0.041	21	279	0.114	55	
	4	237	0.051	54	248	0.183	120	
C-6	1	322	0.353	8	348	0.696	12	
	2	277	0.306	18	323	0.281	16	
	3	251	0.768	35	288	0.846	26	
	4	240	0.192	74	249	0.196	365	
C-7	1	313	0.447	9	337	0.744	15	
	2	263	0.285	48	276	0.245	48	
	3	239	0.151	63	268	0.154	59	
	4	231	0.039	176	238	0.858	192	
C-8	1	309	0.928	18	338	1.115	31	
	2	279	0.101	42	292	0.235	88	
	3	270	0.049	54	282	0.036	68	
	4	232	0.055	45	252	0.098	156	

4.2 Oxazóis

Os resultados referentes aos compostos do tipo corantes de oxazóis em solução foram obtidos através de medidas espectroscópicas lineares e não lineares, utilizando cubetas de quartzo com um caminho óptico de 10 *mm* para as medidas de absorção linear, solvatocromismo, anisotropia de fluorescência e HRS, enquanto que as medições da A2F foram realizadas com cubetas de quartzo com um caminho óptico de 2 *mm*. A primeira etapa da caracterização destes compostos começou através da determinação dos espectros de absorção e emissão utilizando os seguintes solventes: diclorometano, tetrahydrofurano, acetonitrila, dimetilsulfóxido e tolueno. A segunda etapa da caracterização foi a determinação da anisotropia de fluorescência usando o solvente diclorometano. O mesmo solvente foi utilizado na terceira etapa onde se utilizou a técnica de varredura-Z para obter os espectros de A2F. A última etapa teve como objetivo determinar a primeira hiperpolarizabilidade molecular utilizando o solvente dimetilsulfóxido.

4.2.1 Absorção linear e emissão da fluorescência

Ao contrário dos compostos do tipo chalconas, nos corantes de oxazóis foi possível a detecção da emissão da fluorescência, desse modo os espectros de absorbância normalizada vão ser apresentados em conjunto com os espectros de fluorescência normalizada para os cinco meios solventes testados. Nesta seção, a discussão convergirá à volta das bandas de absorção de menor energia, responsáveis pelo espectro de emissão, podendo algumas bandas de maior energia não serem apresentadas ou discutidas nos espectros, mas que serão convenientemente apresentadas quando for realizada a comparação e discussão dos espectros de um e dois fótons em simultâneo. O deslocamento entre os máximos das bandas de absorção e emissão em função dos solventes utilizados com diferentes polaridades é conhecido como deslocamento solvatocrômico ou deslocamento de Stokes [113, 114].

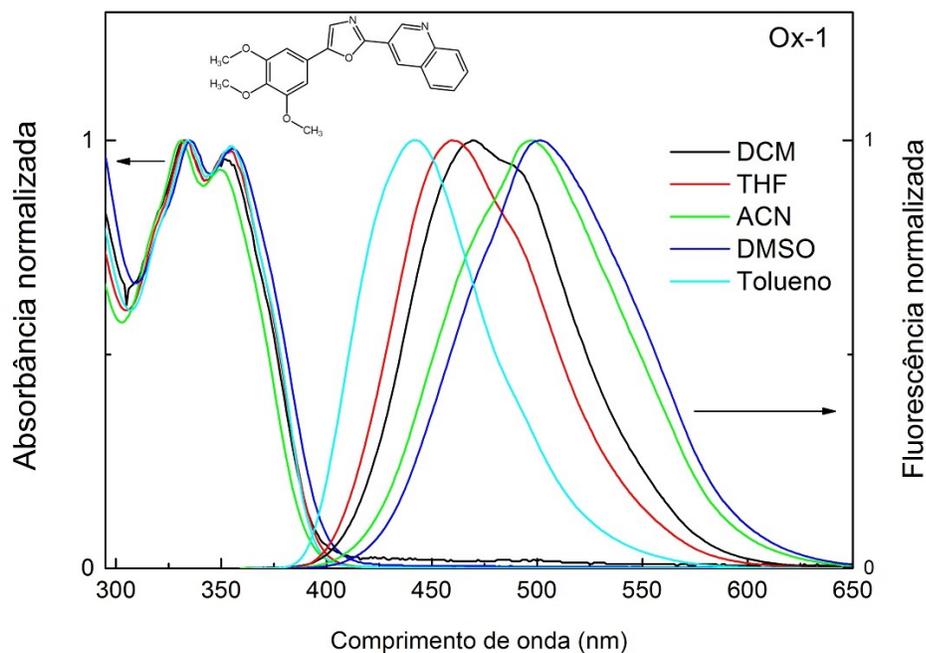


Figura 45 – Espectro de absorção normalizado do composto Ox-1 (escala vertical do lado esquerdo) e espectro de emissão de fluorescência (escala vertical do lado direito) para os cinco solventes: diclorometano, tetrahydrofurano, acetonitrila, dimetilsulfóxido e tolueno. O espectro de fluorescência foi obtido excitando o composto no máximo de suas bandas de absorção de menor energia.

A análise espectral do composto Ox-1 revela a existência de duas bandas de absorção mais intensas centradas em aproximadamente 333 nm e 353 nm , existindo uma variação inferior a 5 nm da posição central dessas bandas de absorção em função do solvente utilizado, como se pode observar na figura 45. As bandas de emissão da fluorescência foram obtidas excitando a amostra no máximo das bandas de absorção de menor energia, com isto o espectro de fluorescência apresentou o maior deslocamento solvatocrômico para o meio solvente dimetilsulfóxido e o menor deslocamento para o meio solvente tolueno, com os valores de 147 nm e 89 nm , respectivamente.

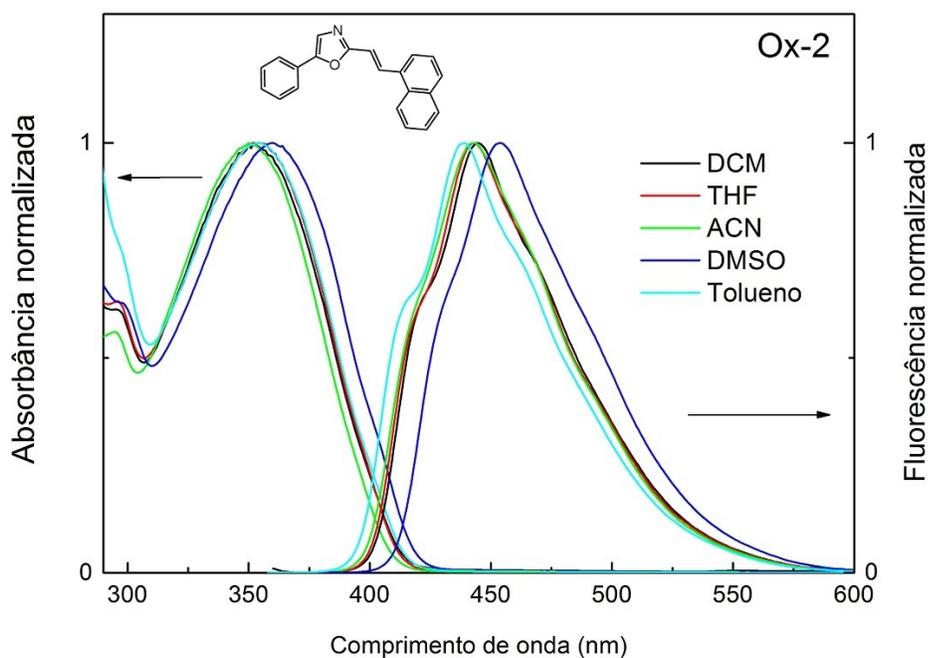


Figura 46 – Espectro de absorção normalizado do composto Ox-2 (escala vertical do lado esquerdo) e espectro de emissão de fluorescência (escala vertical do lado direito) para os cinco solventes: diclorometano, tetrahidrofurano, acetonitrila, dimetilsulfóxido e tolueno. O comprimento de onda de excitação para a determinação das bandas de emissão de fluorescência foi de 350 nm para todos os solventes, com a exceção do DMSO cujo comprimento de onda utilizado foi de 360 nm.

A figura 46 mostra os espectros de absorção e emissão do composto Ox-2, revelando duas bandas de absorção de energia centradas em aproximadamente 296 nm e 351 nm, em que a banda de menor energia sofre um deslocamento batocrômico de aproximadamente 10 nm do meio solvente dimetilsulfóxido em relação aos demais. Este composto apresenta um deslocamento solvatocrômico máximo de aproximadamente 102 nm para o meio solvente dimetilsulfóxido e um deslocamento solvatocrômico mínimo de aproximadamente 97 nm para o meio solvente tolueno. Verifica-se pela segunda vez que os meios solventes que apresentaram o maior e o menor deslocamento Stokes foram o dimetilsulfóxido e o tolueno, respectivamente.

A banda de absorção de menor energia do composto Ox-3 para todos os meios solventes testados está centrada em aproximadamente 377 nm, com um desvio de 2 nm para mais ou para menos em função do solvente testado, conforme mostrado na figura 47. Mais uma vez foi constatado que

o maior e o menor deslocamento solvatocrômico foi registrado para os solventes dimetilsulfóxido e tolueno, respectivamente.

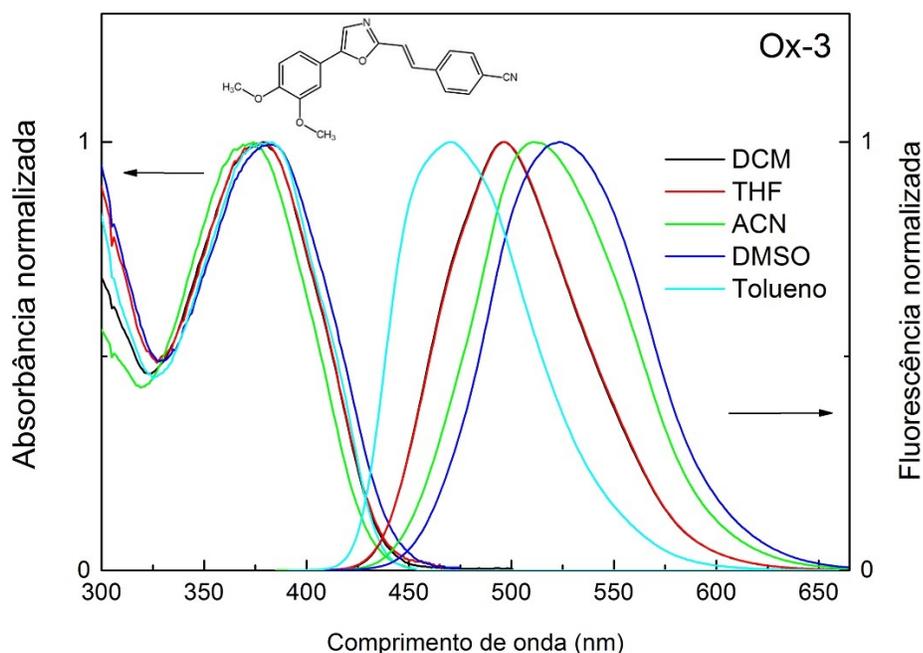


Figura 47 – Espectro de absorção normalizado do composto Ox-3 (escala vertical do lado esquerdo) e espectro de emissão de fluorescência (escala vertical do lado direito) para os cinco solventes: diclorometano, tetrahydrofurano, acetonitrila, dimetilsulfóxido e tolueno. O comprimento de onda de excitação para a determinação das bandas de emissão de fluorescência foi de 377 nm.

A figura 48 mostra que existem duas principais bandas de absorção de energia para o composto Ox-4, em que a banda de menor energia apresenta uma menor intensidade do que a de maior energia. A posição central da banda de maior energia está aproximadamente em 327 nm, enquanto que a de menor energia, caracterizada através de um ombro aparenta estar centrada em 354 nm. Verifica-se um deslocamento de 5 nm para mais ou para menos da posição central das bandas referidas anteriormente em função do meio solvente testado. As bandas de emissão da fluorescência foram obtidas excitando a amostra em 327 nm para todos os solventes, com a exceção da acetonitrila, cujo comprimento de onda utilizado foi de 324 nm. Verificou-se novamente que o maior e o menor deslocamento solvatocrômico foi obtido para o solvente dimetilsulfóxido e tolueno, respec-

tivamente.

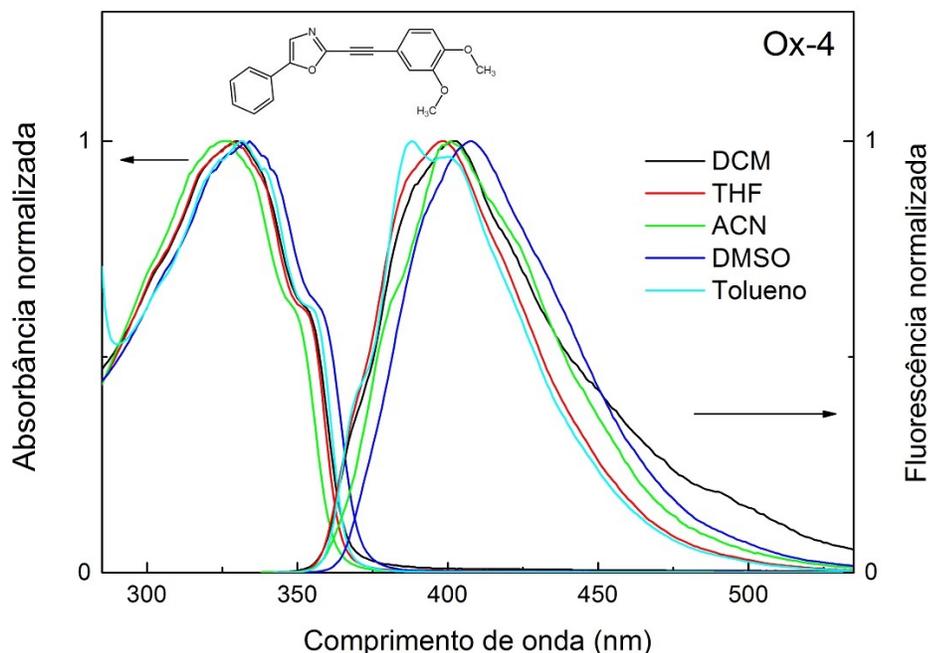


Figura 48 – Espectro de absorção normalizado do composto Ox-4 (escala vertical do lado esquerdo) e espectro de emissão de fluorescência (escala vertical do lado direito) para os cinco solventes: diclorometano, tetrahydrofurano, acetonitrila, dimetilsulfóxido e tolueno. O comprimento de onda de excitação para a determinação das bandas de emissão de fluorescência foi de 327 nm para todos os solventes, com a exceção da acetonitrila cujo comprimento de onda utilizado foi de 324 nm .

O espectro de absorção normalizado do composto Ox-5 está ilustrado na figura 49, mostrando que as duas bandas de absorção centradas em aproximadamente 335 nm e 364 nm também surgem com diferentes intensidades, de forma similar ao espectro do composto Ox-4. Esta similaridade era esperada, devido a semelhança da estrutura molecular entre os compostos, cuja diferença reside na substituição de dois grupos metóxi para um grupo cianeto. Para os cinco solventes utilizados verificou-se apenas uma diferença de aproximadamente 4 nm entre as posições centrais das bandas de absorção. As bandas de emissão da fluorescência foram obtidas excitando a amostra em 335 nm para todos os solventes, verificando-se que o maior deslocamento entre as suas posições centrais foi de aproximadamente 33 nm , fazendo com que o maior e o menor deslocamento Stokes seja

mais uma vez referente ao dimetilsulfóxido e o tolueno, respectivamente.

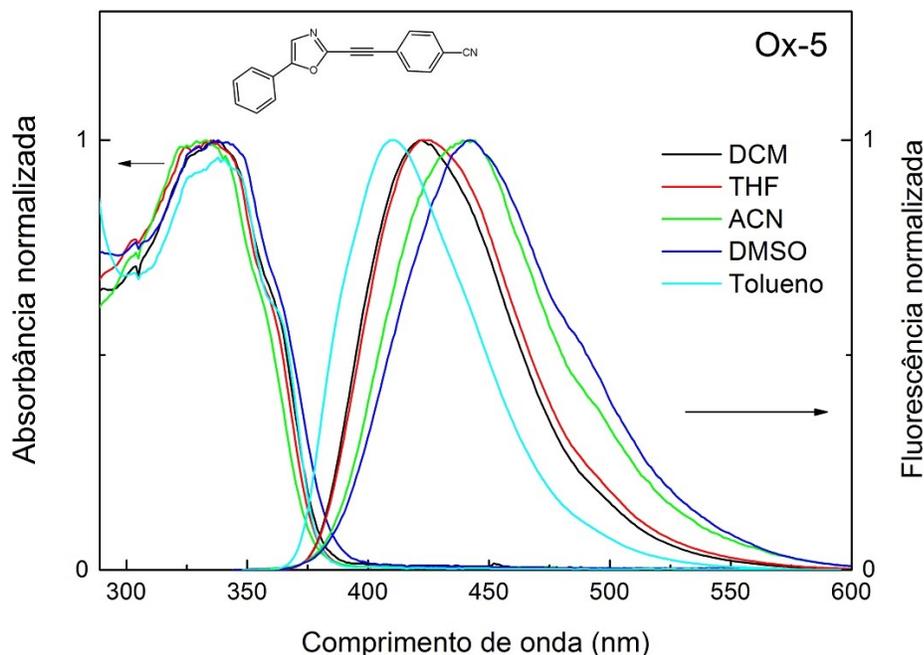


Figura 49 – Espectro de absorção normalizado do composto Ox-5 (escala vertical do lado esquerdo) e espectro de emissão de fluorescência (escala vertical do lado direito) para os cinco solventes: diclorometano, tetrahydrofurano, acetonitrila, dimetilsulfóxido e tolueno. O comprimento de onda de excitação para a determinação das bandas de emissão de fluorescência foi de 335 nm.

A única diferença entre as estruturas moleculares dos compostos Ox-5 e Ox-6 é a substituição do grupo cianeto pelo grupo trifluorometilo, esperando-se uma forma de linha do espectro de absorção similar entre eles, mas com um provável deslocamento espectral devido à diferença da natureza eletrônica dos grupos substituintes [115]. A figura 50 revela que existem duas bandas de absorção de energia, em que novamente a de maior energia é mais intensa do que a de menor energia, estando centradas em aproximadamente em 325 nm e 352 nm, respectivamente, confirmando a similaridade esperada. As bandas de emissão da fluorescência foram obtidas excitando a amostra em 325 nm para todos os solventes. O maior e o menor deslocamento solvatocrômico foi novamente entre os meios solventes dimetilsulfóxido e tolueno.

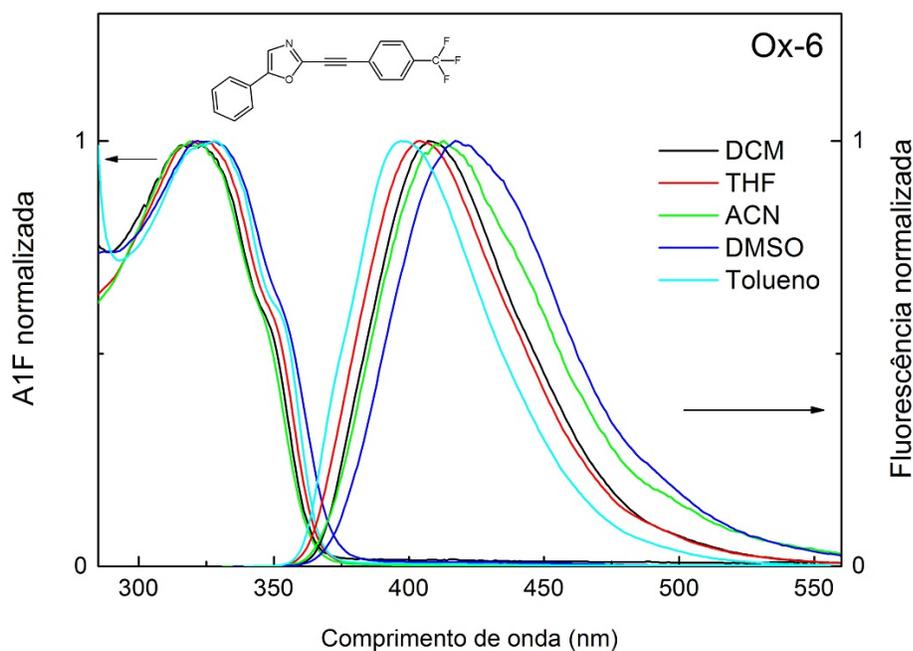


Figura 50 – Espectro de absorção normalizado do composto Ox-6 (escala vertical do lado esquerdo) e espectro de emissão de fluorescência (escala vertical do lado direito) para os cinco solventes: diclorometano, tetrahydrofurano, acetonitrila, dimetilsulfóxido e tolueno. O comprimento de onda de excitação para a determinação das bandas de emissão de fluorescência foi de 325 nm para todos os solventes.

A equação 4.4, conhecida como equação de Lippert-Mataga [116], descreve que a variação do momento de dipolo elétrico permanente de um determinado composto é diretamente proporcional ao produto entre a variação do deslocamento solvatocrômico em relação à função de polaridade de Onsager $\left(\frac{d\nu_s}{dF(n,\epsilon)}\right)$ e o raio cúbico da cavidade (a^3) do fluoróforo, em que a constante de proporcionalidade é definida pelo produto da constante de Planck (h) e a velocidade da luz (c). A função de polaridade de Onsager é definida pela equação 4.5 [100], em que ϵ e n são a constante dielétrica e o índice de refração do solvente, respectivamente. Para a determinação do raio cúbico do fluoróforo pode-se recorrer à teoria de difusão rotacional de Smoluchowski-Einstein [117], em que relaciona o volume hidrodinâmico de um estrutura molecular com a anisotropia de fluorescência [118], através da equação 4.6 [116] em que τ_{emi} é o tempo de vida da emissão, k é a constante de Boltzman, T a temperatura, η é a viscosidade do solvente e r a anisotropia de fluorescência.

$$|\Delta\mu_{01}|^2 \propto \frac{d\nu_s}{dF(n, \epsilon)} a^3 \quad (4.4)$$

$$F(n, \epsilon) = 2 \left[\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right] \quad (4.5)$$

$$V_{hidro} = \frac{\tau_{emi} kT}{\eta \left(\frac{0,4}{r} - 1 \right)} \quad (4.6)$$

A representação gráfica do deslocamento soltavocrômico (ν_s) versus a função de polaridade de Onsager $(F(n, \epsilon))$ do composto Ox-3, para os cinco solventes utilizados, está apresentada na figura 51, onde a inclinação da reta obtida através do ajuste linear dos pontos experimentais permite a determinação do valor do primeiro parâmetro da equação 4.4. O mesmo procedimento foi repetido para os demais compostos e os valores foram apresentados na primeira coluna da tabela 7.

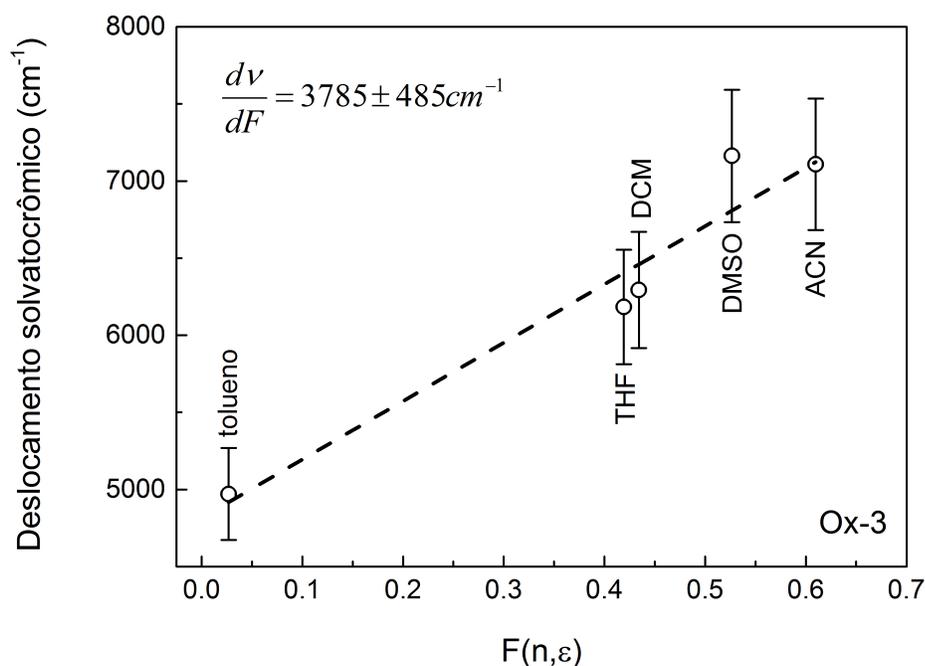


Figura 51 – Deslocamentos solvatocrômicos do composto Ox-3 utilizando cinco solventes com diferentes polaridades: diclorometano, tetrahidrofurano, acetonitrila, dimetilsulfóxido e tolueno. A linha tracejada é o ajuste linear dos pontos experimentais.

Para a determinação do tempo de vida da fluorescência foi utilizado um feixe laser sintonizado em 390 nm com uma largura temporal de aproximadamente 120 fs , para bombear as amostras em solução de diclorometano. O sinal de fluorescência foi coletado por uma fibra óptica conectada a um detector de silício com um tempo de resposta de $0,7 \text{ ns}$. Uma função mono-exponencial foi utilizada para ajustar os valores experimentais obtidos do decaimento do tempo de vida, que estão apresentados na segunda coluna da tabela 7.

A anisotropia de fluorescência (r) permite determinar o deslocamento médio angular do fluoróforo entre os processos de absorção e emissão de um fóton. Ao excitar-se um composto com um feixe de luz polarizado, existe uma grande probabilidade da emissão de fluorescência também ser polarizada, mas não necessariamente com a mesma polarização de excitação. Uma das formas mais simples de medir o valor da anisotropia de fluorescência é polarizar verticalmente o feixe de luz antes de bombear a amostra. A intensidade do sinal da fluorescência deve ser coletada após atravessar

um polarizador que deverá estar polarizado verticalmente ou paralelamente ao feixe de excitação. Este método permite obter as intensidades da emissão de fluorescência designadas como a intensidade paralela e perpendicular ao feixe de excitação, designadas por I_{\parallel} e I_{\perp} , respectivamente. A anisotropia de fluorescência vai relacionar-se com essas intensidades de emissão através da equação 4.7 [118].

$$r = \frac{\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} - 1}{\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} + 2} \quad (4.7)$$

A figura 52 mostra a variação da anisotropia de fluorescência para o composto Ox-3 em diclorometano. O mesmo procedimento foi repetido para os demais compostos e os valores médios obtidos de r foram colocados na terceira coluna da tabela 7. Um espectrofluorímetro comercial de canal único foi personalizado com dois polarizadores para a realização experimental desta técnica.

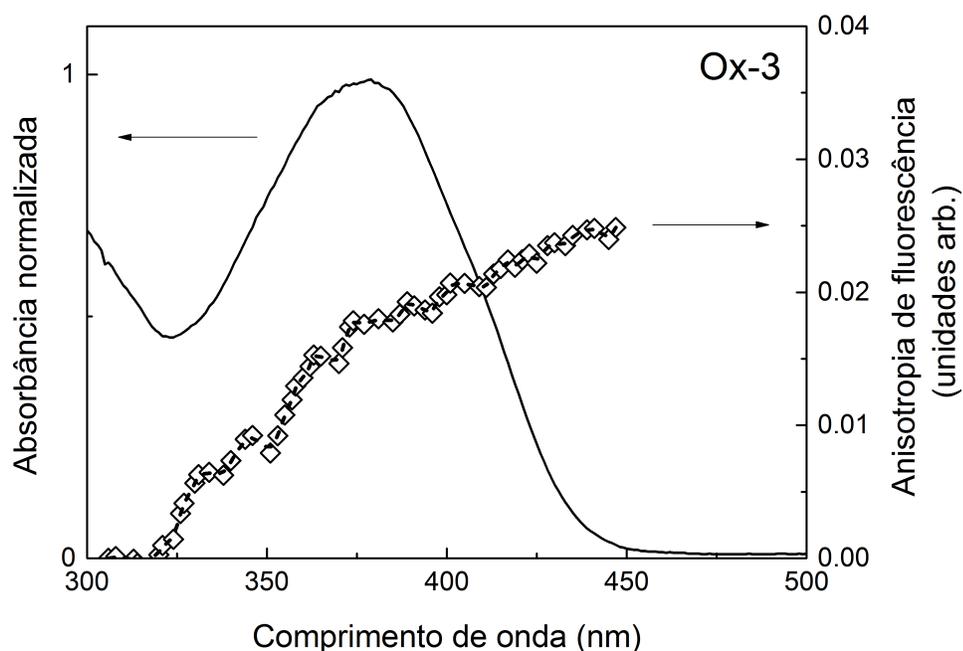


Figura 52 – Anisotropia de fluorescência para o composto Ox-3 em DCM, com um comprimento de onda excitação de 377 nm.

Através da determinação experimental do tempo de vida e da anisotropia da fluorescência, pode-se finalmente obter o volume hidrodinâmico e conseqüentemente determinar o valor da variação do momento de dipolo permanente entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental ($\Delta\mu_{01}$), cujos valores estão apresentados na última coluna da tabela 7. A vantagem de determinar experimentalmente $\Delta\mu_{01}$, neste estudo em particular, é a redução em um parâmetro de ajuste no método do SOS.

Tabela 7 – Valores obtidos através do ajuste linear da representação gráfica da variação do deslocamento solvocrômico de cinco solventes com polaridades diferentes em relação à função de polaridade de Onsager. Valores obtidos para o tempo de vida de fluorescência em diclorometano (τ_{emi}) e a anisotropia de fluorescência (r). Valor calculado do volume hidrodinâmico, representado em função do raio cúbico (a^3). Valor da variação do momento de dipolo permanente entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental ($\Delta\mu_{01}$).

Amostra	$\frac{d\nu_s}{dF(n,\epsilon)}$ [cm ⁻¹]	τ_{emi} [ns]	r	a^3 [Å ³]	$\Delta\mu_{01}$ [D]
Ox-1	4245 ± 916	2,12 ± 0,25	0,0113 ± 0,0028	146 ± 41	8,21 ± 2,14
Ox-2	1223 ± 405	0,86 ± 0,25	0,0136 ± 0,0013	72 ± 22	2,92 ± 0,84
Ox-3	3785 ± 485	1,1 ± 0,25	0,0173 ± 0,0017	118 ± 30	6,66 ± 1,25
Ox-4	1382 ± 292	0,77 ± 0,25	0,0496 ± 0,0025	260 ± 86	5,73 ± 1,85
Ox-5	3771 ± 620	1,04 ± 0,25	0,0162 ± 0,0016	105 ± 27	6,17 ± 1,24
Ox-6	3054 ± 349	0,71 ± 0,25	0,0202 ± 0,0015	90 ± 32	5,12 ± 1,22

4.2.2 Primeira hiperpolarizabilidade molecular

Foi utilizado o mesmo procedimento já descrito na seção 4.1.2 para a determinação dos valores experimentais de β_{HRS} , com a exceção do solvente utilizado, que neste caso foi utilizado o dimetilsulfóxido ao invés do diclorometano. A figura 53 mostra a relação entre os valores de β_{HRS} para todos os compostos do tipo oxazóis, com a exceção do composto Ox-3 que durante o procedimento experimental se perdeu.

É notório que o composto Ox-1 apresenta um valor de β_{HRS} aproximadamente duas vezes superior ao composto Ox-5, aproximadamente quatro vezes superior ao composto Ox-6 e cerca de

vinte e três vezes superior ao composto de referência. Na seção 4.2.1 observou-se que não existe nenhuma banda de absorção de energia próxima aos 532 nm, desta forma pode desconsiderar-se qualquer reabsorção do espalhamento da luz na GSH da radiação incidente. Devido à banda de emissão do Ox-1 estar centrada próximo aos 532 nm e no caso da ocorrência do efeito de reabsorção, o sinal detectado pela fotomultiplicadora seria uma composição dos dois efeitos (fluorescência e GSH) mascarando e engrandecendo o valor experimental obtido pela técnica de HRS. Analisando com maior detalhe a estrutura molecular do Ox-1, verifica-se que existem três grupos metóxi (grupos doadores de elétrons) ligados ao benzeno da posição 2 do oxazol, enquanto que na posição 5 a ligação é feita a uma quinolina, também conhecida como benzopiridina, que possui um átomo de nitrogênio na sua estrutura, provocando uma deficiência no sistema de elétrons π [119]. A combinação de três grupos doadores eletrônicos numa extremidade e uma estrutura conjugada deficiente na outra, poderá levar a uma elevada variação da densidade de carga na estrutura molecular do Ox-1, implicando um aumento do momento de dipolo permanente, que poderá justificar a diferença da primeira hiperpolarizabilidade molecular deste composto para os demais. O composto Ox-2 não possui quaisquer grupos doadores ou aceitadores nas suas extremidades, o que provavelmente não provoca uma elevada assimetria da distribuição de carga na sua estrutura molecular, talvez por isso apresente o segundo menor valor para o β_{HRS} , de acordo com a linha de raciocínio utilizada para a interpretação do resultado do Ox-1. A estrutura molecular do composto Ox-4 é a primeira que apresenta uma ligação tripla entre o benzeno e a posição 5 do oxazol, isso provavelmente influenciará na planaridade da estrutura, fazendo com que este composto possa ter a maior distância entre as suas extremidades, que por si só é um motivo para um possível aumento do valor de β_{HRS} . O resultado experimental mostra que o valor de β_{HRS} para o composto Ox-4 é maior do que o obtido para o Ox-2, provavelmente devido a presença de duas metóxilas no anel ligado à posição 5 do oxazol que não estão presentes no Ox-2. A diferença entre o composto Ox-5 em relação ao Ox-4 está nos grupos substituintes presentes no anel da posição 5 do oxazol, em que o primeiro possui um grupo

cianeto na posição *para* e o segundo dois grupos metóxi nas posições *para* e *meta*. O resultado experimental mostra que o grupo cianeto tem uma capacidade ligeiramente superior para criar uma assimetria na distribuição de carga em relação aos grupos metóxi, uma vez que o valor obtido para o Ox-5 foi de aproximadamente $200 \times 10^{-30} \text{ esu}$ em comparação com $160 \times 10^{-30} \text{ esu}$ que foi o valor obtido para o Ox-4. A última estrutura molecular desta análise pertence ao composto Ox-6, em que a diferença em relação aos dois últimos compostos analisados é novamente o grupo substituinte, que desta vez passou a ser o grupo trifluorometil. Claramente este grupo substituinte reduz significativamente o valor de β_{HRS} , uma vez que este composto teve o menor desempenho no quesito primeira hiperpolarizabilidade molecular, com um valor de aproximadamente $85 \times 10^{-30} \text{ esu}$. Mesmo este composto tendo o valor mais baixo ainda é aproximadamente cinco vezes superior ao PNA, revelando o potencial dos corantes de oxazóis aqui apresentados para a geração de segundo harmônico.

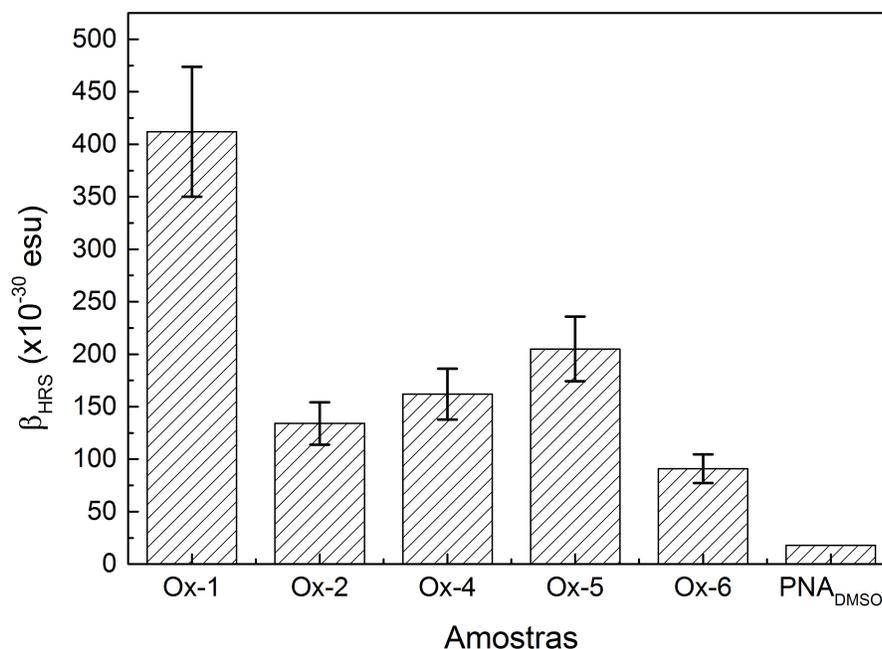


Figura 53 – Valores da primeira hiperpolarizabilidade molecular para os compostos do tipo corantes de oxazóis.

4.2.3 Seção de choque da absorção de dois fótons

Os espectros de A2F foram determinados utilizando o diclorometano como meio solvente, em concentrações que variaram entre 10 e 20 *mM*, utilizando o aparato experimental descrito na seção 3.4.1 com uma potência média de excitação de até 120 μW . A figura 54 mostra duas curvas características da varredura-Z referente às bandas de menor e maior energia detectadas para o composto Ox-5, que apresentou o maior valor da seção de choque da A2F.

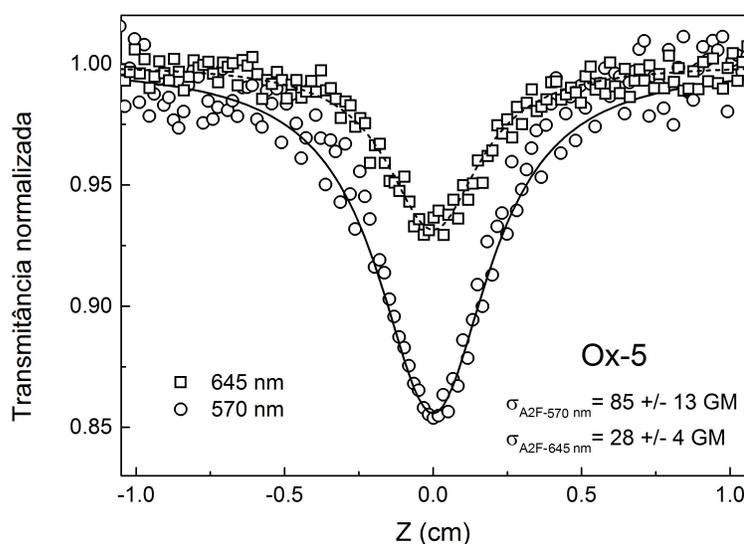


Figura 54 – Curvas de varredura-Z para o oxazol Ox-5. As linhas contínua e tracejada representam o ajuste da transmitância normalizada dos pontos experimentais (símbolos), para o máximo da banda de A2F de maior e menor energia.

Os espectros experimentais da seção de choque da A2F de todos os compostos do tipo oxazóis foram ajustados pelo modelo teórico do SOS considerando três estados finais, uma vez que todos os espectros mostraram duas transições eletrônicas principais permitidas, fora do engrandecimento de ressonância. Para os respectivos ajustes utiliza-se a equação 4.2, em que a variação do momento de dipolo permanente entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental foi obtida experimentalmente, com os valores referentes a cada composto apresentados na tabela 7. A figura 55 mostra o ajuste teórico dos pontos experimentais da seção de choque da A2F para o composto Ox-5, cujo maior valor obtido foi de aproximadamente 86 *GM* para a energia de excitação de 2,18 *eV*

(570 nm). Os demais compostos foram ajustados seguindo o procedimento previamente descrito e os valores obtidos estão apresentados na tabela 8. A única exceção foi o composto Ox-6, tendo sido ajustado através da equação 4.1, que considera apenas dois estados finais.

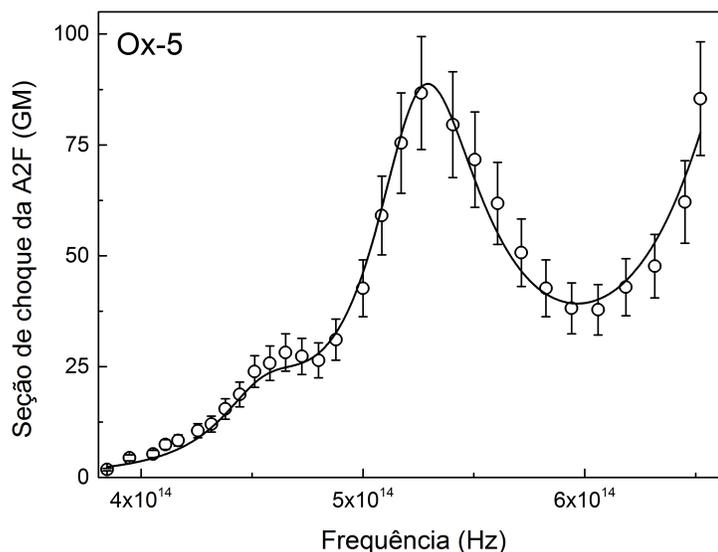


Figura 55 – Ajuste do espectro da seção de choque de absorção de dois fótons para o oxazole Ox-5, pelo método SOS com três estados de energia.

Como observado anteriormente em relação aos compostos do tipo chalconas, em particular através da análise dos valores apresentados na tabela 4, não é possível uma estimativa precisa dos valores da seção de choque da A2F analisando qualquer parâmetro espectroscópico individualmente. Na realidade, essa estimativa é governada por três fatores: momento de dipolo de transição, frequência de transição e constante de amortecimento [91]. Levando em conta estes fatores torna-se justificável que o composto Ox-5 possua o maior valor estimado para a seção de choque da A2F, uma vez que este apresenta um dos menores valores para a constante de amortecimento ($\Gamma_{02} = 6,1 \times 10^{13} Hz$), o maior valor para a momento de dipolo da transição ($\mu_{12} = 10,04 D$) no que diz respeito a banda de maior energia permitida por dois fótons, centrada aproximadamente na frequência correspondente a $5,26 \times 10^{14} Hz$. A mesma analogia poderá ser aplicada à banda de maior energia de um dos compostos que tem a menor seção de choque da A2F, por exemplo, o

composto Ox-1 possui o máximo da sua banda de maior energia permitida por dois fótons centrada em $5,45 \times 10^{14} Hz$, valor bem próximo ao do Ox-5, mas em contrapartida a sua constante de amortecimento é cerca de 25% superior ao do Ox-5. O valor do momento de dipolo de transição (μ_{12}), é aproximadamente 33% menor do que o obtido para o composto Ox-5, restando o $\Delta\mu_{01}$ que seria o único parâmetro que poderia favorecer o aumento da seção de choque do Ox-1 em relação ao Ox-5, uma vez que foi 26% superior a este último. Esta análise confirma que não se deve estimar valores comparativos entre diferentes compostos com base em apenas um único parâmetro para a seção de choque A2F.

Tabela 8 – Valores usados e obtidos através do ajuste SOS para todos os compostos do tipo oxazóis.

Amostra	Γ_{01} $\times 10^{13} Hz$	Γ_{02} $\times 10^{13} Hz$	Γ_{03} $\times 10^{13} Hz$	$\Delta\mu_{01}$ D	μ_{01} D	μ_{12} D	μ_{13} D
Ox-1	6,7	8,8	10,1	8,21	4,06	6,69	7,45
Ox-2	3,4	8,1	12,0	2,92	5,74	7,72	9,11
Ox-3	5,2	7,9	10,2	6,26	5,85	4,21	8,19
Ox-4	9,2	7,2	10,1	5,73	6,02	6,71	8,22
Ox-5	4,9	6,1	11,0	6,11	4,95	10,04	9,07
Ox-6	4,6	7,2	—	5,12	5,02	8,38	—

O espectro de A1F do composto Ox-1 apresenta claramente uma banda de menor energia centrada em aproximadamente 282 nm e duas bandas sobrepostas com praticamente a mesma intensidade centradas em aproximadamente 333 nm e 350 nm, como se pode verificar através da figura 56. A sua estrutura molecular aparenta possuir um carácter assimétrico sugerindo que a forma de linha do espectro da seção de choque da A2F siga o da A1F. Existem duas transições eletrônicas permitidas via dois fótons, em que a transição de maior energia corresponde à banda centrada em aproximadamente 550 nm, praticamente no dobro do comprimento de onda da banda de maior energia permitida por um fóton, enquanto que a transição menos energética acessada via dois fótons corresponde a uma banda centrada em aproximadamente 690 nm. Nesta região espectral esperava-se encontrar duas bandas ao invés de uma, porém devido à medição ter sido realizada com um

passo espectral de 10 nm, provavelmente não houve definição espectral suficiente para a detecção das duas bandas permitidas por um fóton. Confirma-se portanto que houve o relaxamento das regras de seleção, possibilitando que os estados acessados via um fóton também fossem acessados via dois fótons.

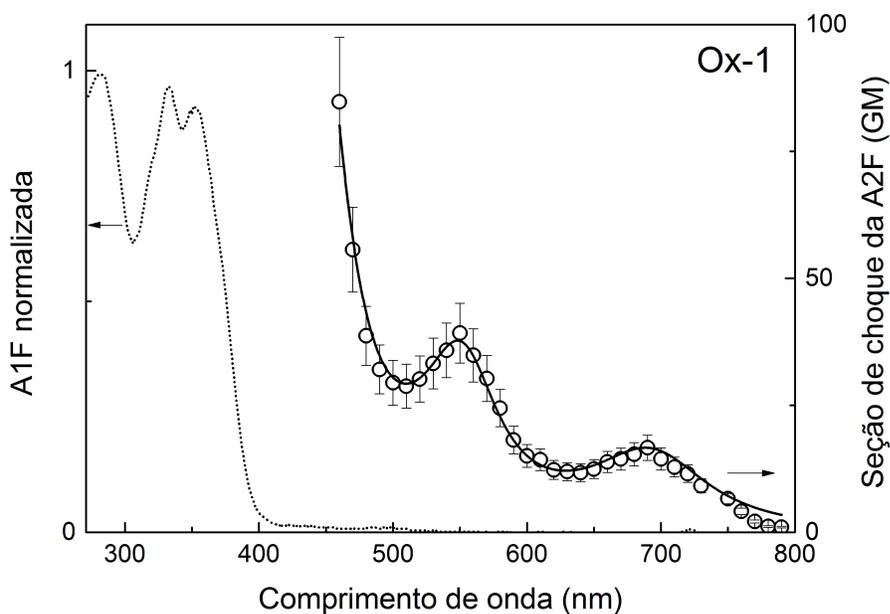


Figura 56 – Espectro experimental da seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) do composto Ox-1.

Os espectros de absorção de um e dois fótons do composto Ox-2 estão representados na figura 57, onde se pode observar que existem três bandas de absorção de energia permitidas por um fóton, em que as duas de maior energia estão centradas em aproximadamente 286 nm e 296 nm surgindo praticamente sobrepostas e com a mesma intensidade, enquanto que a banda de menor energia está centrada em 351 nm. A seção de choque da A2F apresenta claramente o seu valor máximo aproximadamente repetido para o intervalo espectral entre 580 a 610 nm, que provavelmente está relacionado com as transições eletrônicas permitidas com o dobro da energia, mas que devido à baixa resolução espectral da técnica utilizada não foi possível distingui-las. Em aproximadamente 650 nm existe um ombro que mostra um possível deslocamento entre a transição permitida por

um e dois fótons. Talvez o deslocamento espectral desta banda em relação à posição esperada, que seria de aproximadamente 700 nm , seja devido a uma redução da assimetria da estrutura molecular que pode provocar uma menor relaxação das regras de seleção.

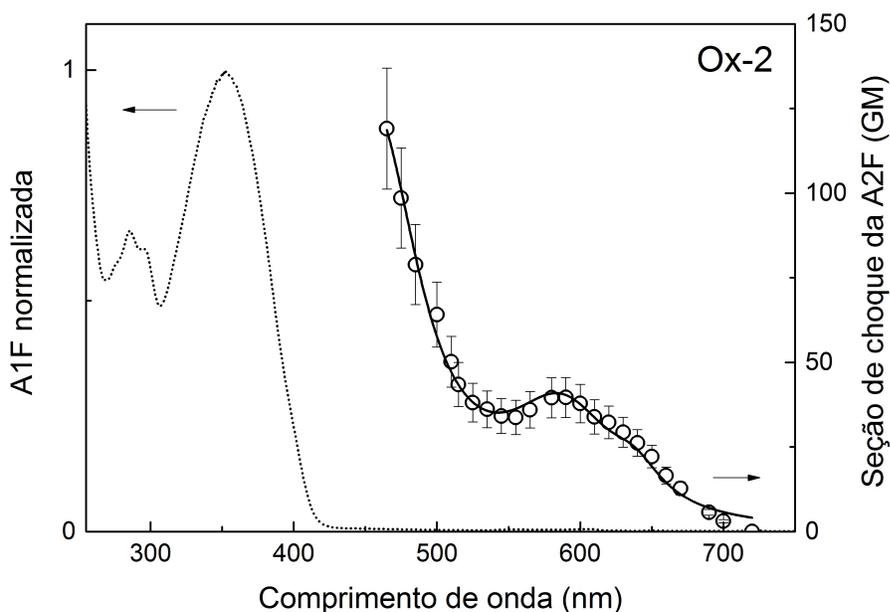


Figura 57 – Espectro experimental da seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) do composto Ox-2.

A estrutura molecular do composto Ox-3 é claramente uma estrutura com elevada assimetria, com as duas bandas de A1F mais intensas separadas por um intervalo espectral de aproximadamente 70 nm , esperando-se uma forma de linha do espectro de A2F bem próxima do espectro de A1F. A figura 57 mostra que os dois máximos da seção de choque da A2F, excluindo o enriquecimento por ressonância, estão separados por um intervalo espectral de aproximadamente 140 nm e as suas posições absolutas são aproximadamente na metade das bandas de energia mais intensas detectadas por um fóton, confirmando-se o esperado, ou seja um total relaxamento das regras de seleção.

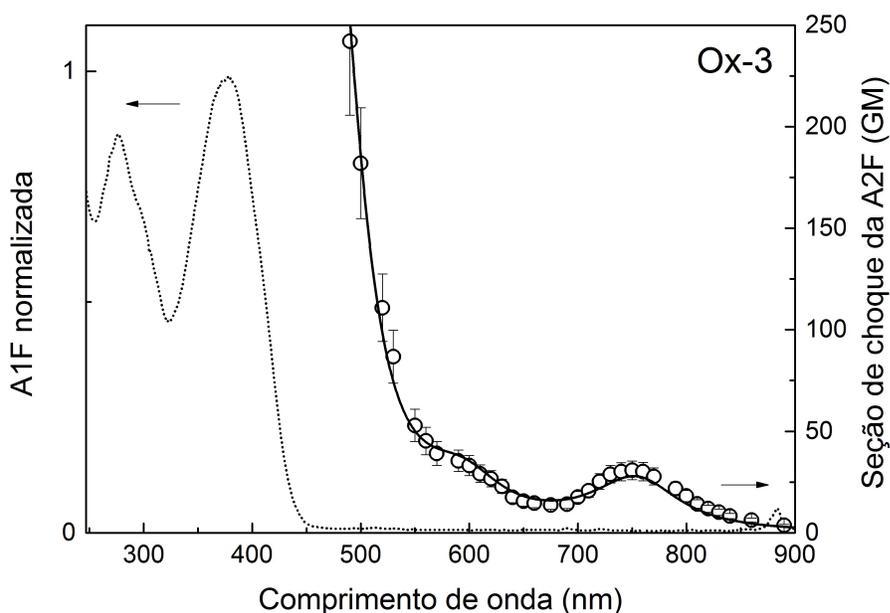


Figura 58 – Espectro experimental da seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) do composto Ox-3.

Os espectros da A1F e A2F do composto Ox-4 estão representados na figura 59, identificando-se que a banda de maior energia permitida por um e dois fótons tem o seu máximo centralizado em aproximadamente 271 nm e 530 nm , respectivamente. Enquanto que a banda de menor energia permitida via dois fótons está centrada em aproximadamente 630 nm , correspondendo a metade da energia da banda de maior intensidade revelada pelo espectro de um fóton centralizada em aproximadamente 328 nm , mostrando a relaxação das regras de seleção. Em relação à transição de menor energia observada no espectro da A1F, caracterizada pelo ombro centrado em aproximadamente 354 nm , não foi possível distinguir com clareza se essa transição está presente no espectro de A2F, provavelmente devido a sua baixa intensidade em comparação com as descritas anteriormente.

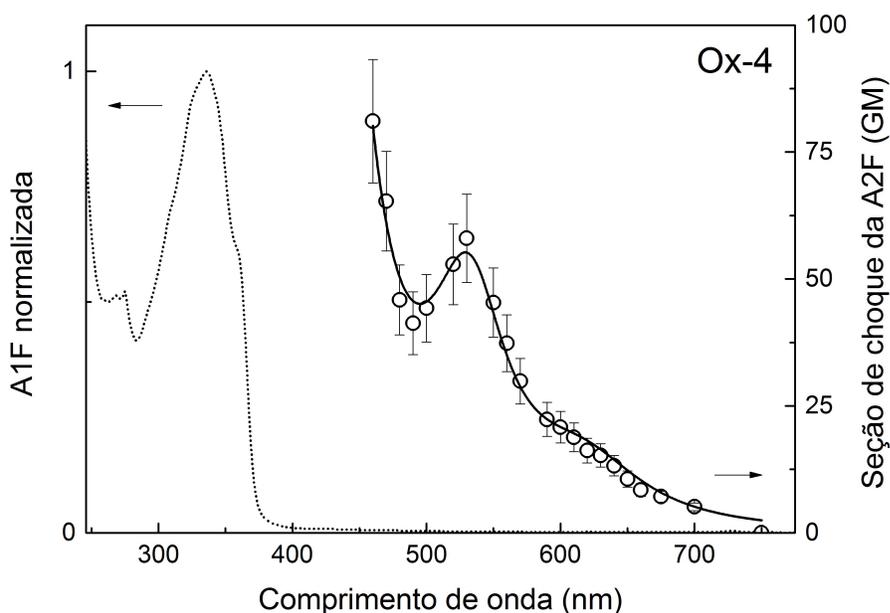


Figura 59 – Espectro experimental da seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método do SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) do composto Ox-4.

O maior valor da seção de choque da A2F foi encontrado para o composto Ox-5, com um valor de aproximadamente 86 *GM* para a banda de maior energia centrada em aproximadamente 570 *nm*, como se pode verificar na figura 60. Esta banda permitida por dois fótons, provavelmente corresponde ao dobro da energia da banda permitida por um fóton centrada em aproximadamente 284 *nm*. O valor da seção de choque deste composto para a banda de maior energia é de aproximadamente 60% superior ao do composto Ox-4, em que a única diferença em relação às estruturas moleculares foi a substituição dos dois grupos metóxi pelo grupo cianeto na posição *para* do anel. A banda de maior intensidade permitida por um fóton está centrada em aproximadamente 336 *nm*, sendo também permitida por dois fótons, mas apresentou menos da metade do valor da seção de choque da A2F em relação à de maior energia. Mais uma vez, a transição eletrônica que corresponde ao ombro observado em cerca de 362 *nm* não foi possível de ser identificada com clareza no espectro da A2F.

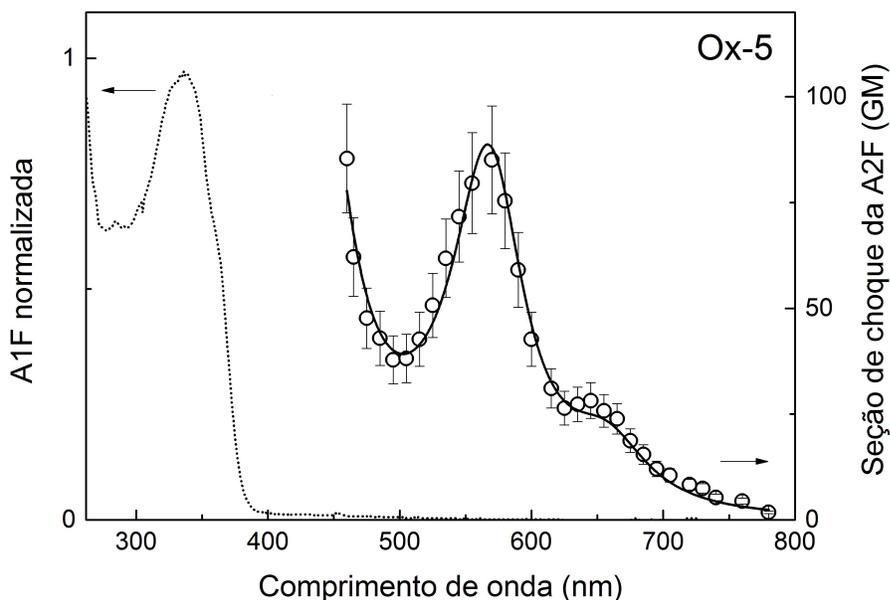


Figura 60 – Espectro experimental da seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método de SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) do composto Ox-5.

A diferença da estrutura molecular do composto Ox-6 em relação ao último composto analisado consiste na substituição do grupo cianeto por um grupo trifluorometilo o que não se mostrou vantajoso no quesito magnitude da seção de choque da A2F, visto que o maior valor obtido foi de aproximadamente 58 e 16 *GM* para as bandas de maior e menor energia, respectivamente. A figura 61 mostra que o espectro da A2F segue a mesma forma de linha do espectro da A1F com um ligeiro deslocamento hipsocrômico da banda de maior energia referente à A2F. Até o momento, todos os espectros de A2F dos compostos do tipo oxazóis mostraram visivelmente o efeito do engrandecimento por ressonância no intervalo espectral de 460 e 500 *nm*, o que não aconteceu com o composto Ox-6, revelando uma situação diferente da apresentada no diagrama da figura 24a (seção 3.4.2) que mostra um dos níveis virtuais muito próximo do nível de menor energia. De fato a rápida descida da banda de menor energia permitida por um fóton, aliado ao deslocamento hipsocrômico desta banda em relação às bandas equivalentes dos demais compostos faz com que a maior frequência de excitação por dois fótons esteja suficientemente distante da menor frequência de ressonância

do composto, fazendo com que não se observe o efeito de engrandecimento por ressonância.

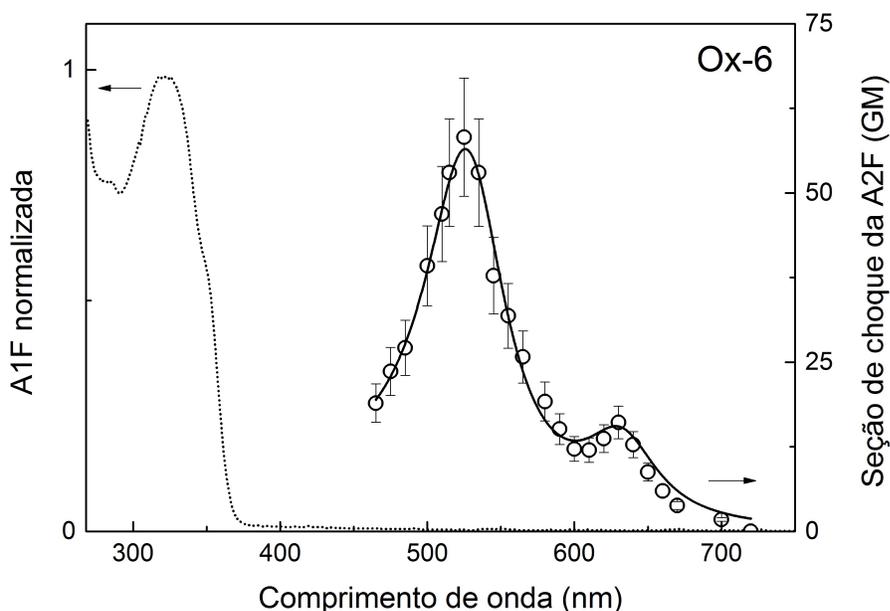


Figura 61 – Espectro experimental da seção de choque da A2F (círculos) ajustado pelo método de SOS (linha sólida) e espectro normalizado da A1F (linha pontilhada) do composto Ox-6.

4.2.4 Resultados teóricos

A tabela 9 apresenta os valores resultantes dos cálculos químico-quânticos obtidos para os cinco primeiros estados excitados ($n = 1, 2, 3, 4$ e 5) relativos à absorção de um e dois fótons, expressos pela força do oscilador (f) e pela seção de choque da A2F (σ_{A2F}^{teo}), respectivamente. Todos os cálculos químico-quânticos para os compostos do tipo oxazóis foram apenas realizados em meio solvente diclorometano. O primeiro cálculo teórico teve como objetivo determinar a geometria de equilíbrio e o procedimento foi idêntico ao descrito na etapa a) da seção 4.1.4. Os cálculos realizados para obter as transições eletrônicas de um e dois fótons seguiram os procedimentos descritos nas etapas c) e d) da seção 4.1.4, no que diz respeito ao programa Dalton. Devido à indisponibilidade dos servidores não foi possível calcular até o momento os resultados teóricos da primeira hiperpolarizabilidade molecular.

Tabela 9 – Valores teóricos para os cinco primeiros estados excitados via A1F e A2F dos compostos do tipo oxazóis, em que f é a força do oscilador da transição eletrônica da A1F e σ_{A2F}^{teo} é a seção de choque da A2F.

Amostra	em solvente (DCM)			
	n	E [nm]	f	σ_{A2F}^{teo} [GM]
Ox-1	1	340	1,409	32
	2	292	0,026	56
	3	282	0,107	9
	4	273	0,070	6
	5	261	0,004	0
Ox-2	1	379	1,215	2
	2	297	0,172	83
	3	284	0,002	12
	4	263	0,022	1454
	5	257	0,111	64
Ox-3	1	397	1,471	148
	2	290	0,345	40
	3	269	0,083	901
	4	264	0,020	14
	5	261	0,105	1679
Ox-4	1	350	1,675	3
	2	276	0,099	89
	3	260	0,073	40
	4	252	0,002	54
	5	241	0,134	1350
Ox-5	1	358	1,667	91
	2	269	0,312	65
	3	260	0,046	6
	4	252	0,004	33
	5	243	0,002	85
Ox-6	1	347	1,357	53
	2	262	0,269	70
	3	253	0,034	11
	4	251	0,002	22
	5	239	0,002	95

Os resultados teóricos mostram uma relativa concordância da posição espectral das bandas de menor energia detectadas experimentalmente via um fóton, podendo constatar-se por exemplo, que para o composto Ox-2 o primeiro estado excitado teórico $n = 1$ corresponde a um comprimento de onda de 379 nm, enquanto que o observado experimentalmente foi de aproximadamente 351 nm,

mostrando uma diferença de 28 *nm*. Por outro lado, o resultado obtido para o primeiro estado excitado do composto Ox-4 apresentou apenas uma diferença de 4 *nm* entre os valores teórico e experimental. Também foi verificada uma semelhante concordância em relação às bandas de maior energia. Em relação aos resultados calculados para a A2F existe uma superestimação generalizada dos valores da seção de choque em relação aos obtidos experimentalmente, em particular para as bandas de maior energia. Por exemplo, para o composto Ox-3 foi obtido o valor de σ_{A2F}^{teo} de 148 *GM*, enquanto que o valor obtido experimentalmente foi de aproximadamente 30 *GM* para a banda de maior energia, mostrando o extremo da superestimação dos cálculos químico-quânticos. Em relação às bandas de menor energia existem casos de subestimação para os valores da seção de choque, por exemplo o composto Ox-5 apresentou um valor de σ_{A2F}^{teo} para $n = 2$ de 65 *GM* enquanto que o valor experimental para o nível energético equivalente foi de 86 *GM*. Pode-se concluir que os cálculos químico-quânticos mostram-se relativamente precisos para identificar as transições eletrônicas mais prováveis, mas mostram um desempenho inferior no que toca à estimação dos valores da seção de choque da A2F, tal como foi verificado na análise teórica dos compostos do tipo chalconas.

Parte V

Conclusões

5 Considerações finais

Foram apresentadas nesta tese as propriedades ópticas lineares e não lineares de oito compostos do tipo chalconas e seis compostos do tipo oxazóis em solução. No caso dos compostos do tipo chalconas, que não apresentaram emissão de fluorescência, a caracterização óptica linear restringiu-se à determinação e interpretação dos espectros de absorção, enquanto que no caso dos compostos do tipo oxazóis, que apresentaram emissão de fluorescência, foram também determinados e interpretados os espectros de emissão de fluorescência, os tempos de vida de fluorescência e a anisotropia de fluorescência. A caracterização óptica não linear teve o seu enfoque na determinação e análise da primeira hiperpolarizabilidade molecular e do espectro da seção de choque de absorção de dois fótons, através das técnicas de espalhamento hiper-Rayleigh e varredura-Z, respectivamente. A interpretação dos resultados experimentais foi confrontada com os resultados teóricos obtidos para a primeira hiperpolarizabilidade molecular e a absorção de um e dois fótons, através de cálculos químico-quânticos empregando a teoria do funcional da densidade implementada nos programas Dalton e Gaussian 09.

A combinação dos resultados experimentais e teóricos obtidos para os compostos do tipo chalconas, permitem as seguintes considerações:

- Os compostos C-3, C-6, C-7 e C-8 apresentam valores experimentais para a primeira hiperpolarizabilidade molecular de aproximadamente duas vezes superior ao composto PNA, utilizado como referência, considerando-se uma margem de erro de 15%. Por outro lado, os compostos C-1, C-2, C-4 e C-5 apresentam valores experimentais semelhantes ao PNA. Estas diferenças podem ser justificadas pela combinação de dois fatores: a extensão da estrutura conjugada e a assimetria da distribuição de carga, que aparenta ser ligeiramente superior para os primeiros compostos. Embora a conjugação do composto C-5 tenha aparentemente a mesma extensão dos primeiros, o seu valor experimental foi um dos menores valores obtidos,

inclusive não estando de acordo com o resultado teórico. Todos os valores teóricos obtidos para a primeira hiperpolarizabilidade molecular estão de acordo com os experimentais, à exceção dos compostos C-3 e C-5, em que este último apresentou uma superestimação de cerca de três vezes superior ao experimental.

- Os espectros da seção de choque da absorção de dois fótons de todos os compostos seguiram aproximadamente a forma de linha dos espectros da absorção de um fóton, que se justifica pela assimetria das estruturas moleculares dos compostos, permitindo que as transições eletrônicas permitidas por um fóton também sejam permitidas por dois fótons. O maior valor da seção de choque da absorção de dois fótons pertenceu ao composto C-7 que foi quatro vezes superior ao valor obtido para a chalcona não substituída que foi o composto usado como referência.
- Estes compostos apresentaram uma ampla região de transparência no visível e infra-vermelho próximo, também não mostraram evidências de fotodegradação e a sua síntese é de baixo custo. Caso seja possível obter um cristal a partir destes compostos, a combinação das características descritas anteriormente com a possível amplificação da resposta da geração de segundo harmônico em estado sólido, torna estes compostos como potenciais conversores de frequência.

Os resultados obtidos para os compostos do tipo oxazóis, permitem as seguintes considerações:

- Todos os compostos apresentaram valores para a primeira hiperpolarizabilidade molecular superiores ao PNA, dos quais se destacam os compostos Ox-1 e Ox-5, com valores de aproximadamente vinte e três vezes e onze vezes superior ao PNA, respectivamente. Entre os compostos o que apresentou o menor valor foi o Ox-6 sendo cerca de cinco vezes superior ao PNA. Verifica-se que estes compostos são consideravelmente mais eficientes do que os compostos do tipo chalconas, uma vez que a dimensão das estruturas moleculares de ambos é da

mesma ordem, concluindo-se que provavelmente o fator mais relevante para o aumento da resposta não linear, está relacionado aos substituintes laterais em combinação com o núcleo da estrutura molecular.

- A evidente assimetria das estruturas moleculares resultou em uma forma de linha dos espectros da seção de choque da A2F semelhante à do espectro de absorção da A1F, ou seja, todos os compostos apresentaram duas principais transições eletrônicas permitidas via dois fótons, em que o maior valor obtido para a seção de choque foi detectado na transição mais energética do composto Ox-5. Este valor corresponde ao dobro do maior valor obtido entre os compostos do tipo chalconas, revelando que também neste quesito os oxazóis tiveram um desempenho superior.
- Os corantes de oxazóis aqui estudados apresentaram emissão de fluorescência, com uma eficiência quântica que variou de 0,04 a 0,76 [10], com o seu máximo de emissão detectado no intervalo de 400 *nm* a 450 *nm* ao serem excitados de 325 *nm* a 378 *nm*. A emissão de fluorescência poderá ser ativada com a metade da energia necessária via um fóton, devido aos valores consideráveis observados para a seção de choque da A2F, sugerindo que este tipo de compostos possam vir a ser utilizados como marcadores biológicos fotoluminescentes via dois fótons.

6 Perspectivas futuras

Perspectiva-se a continuação do estudo das propriedades ópticas lineares e não lineares dos compostos do tipo chalconas com diferentes substituintes, de modo a obter-se maiores valores para a primeira hiperpolarizabilidade molecular e para a seção de choque da A2F. Pretende-se ainda realizar o crescimento de cristais dos compostos já estudados neste trabalho, com o intuito de interpretar a relação entre as propriedades microscópicas e macroscópicas dos respectivos compostos.

Em relação aos corantes de oxazóis, sugere-se avaliar a toxicidade dos compostos estudados, em particular daqueles com maior eficiência quântica, de modo a tornar viável a determinação experimental da emissão de fluorescência via A2F em meios biológicos, estudo que permitirá confirmar o seu verdadeiro potencial de aplicação como biomarcadores fotoluminescentes via dois fótons. Sugere-se também que as amostras sejam sujeitas a um estudo de absorção de três fótons, de modo a garantir que os valores obtidos neste trabalho em relação à primeira hiperpolarizabilidade molecular, sejam exclusivamente devido ao espalhamento da luz na geração do segundo harmônico da radiação incidente.

Referências

- 1 BARIBEAU, R. Light-matter interaction volume 1 fundamental and applications. *Color Research & Application*, Wiley Online Library, v. 30, n. 5, p. 393–394, 2005.
- 2 PAVIA, D. L. et al. *Introduction to spectroscopy*. [S.l.]: Cengage Learning, 2008.
- 3 BERTOLOTTI, M. Masers and lasers: an historical approach. Adam Hilger, Philadelphia, PA, USA, 1983.
- 4 BUTCHER, P. N.; COTTER, D. *The elements of nonlinear optics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1991. v. 9.
- 5 BOYD, R. W. *Nonlinear optics*. [S.l.]: Academic press, 2003.
- 6 PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. [S.l.]: Wiley New York etc., 1991.
- 7 CHEMLA, D. S. *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals*. [S.l.]: Elsevier, 2012. v. 1.
- 8 CHAWLA, H. *Introduction to Molecular Engineering*. [S.l.]: CRC Press Boca Raton, FL, 2007.
- 9 PATIL, C. B.; MAHAJAN, S.; KATTI, S. A. Chalcone-a versatile molecule. *ChemInform*, v. 41, n. 25, p. i, 2010.
- 10 MAHUTEAU-BETZER, F.; PIGUEL, S. Synthesis and evaluation of photophysical properties of series of π -conjugated oxazole dyes. *Tetrahedron Letters*, Elsevier, v. 54, n. 24, p. 3188–3193, 2013.
- 11 FRANKEN, P. et al. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, v. 7, n. 4, p. 118–119, 1961.
- 12 GÖPPERT-MAYER, M. Elementary processes with two quantum transitions. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 18, n. 7-8, p. 466–479, 2009.
- 13 KAISER, W.; GARRETT, C. Two-photon excitation in calcium fluoride: Eu²⁺. *Physical review letters*, APS, v. 7, n. 6, p. 229, 1961.
- 14 NAVARRO, J. R. et al. Nanocarriers with ultrahigh chromophore loading for fluorescence bio-imaging and photodynamic therapy. *Biomaterials*, Elsevier, v. 34, n. 33, p. 8344–8351, 2013.
- 15 PANDEY, R. K. Recent advances in photodynamic therapy. World Scientific, 2012.
- 16 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.
- 17 SCHMITT, J. et al. Diketopyrrolopyrrole-porphyrin conjugates with high two-photon absorption and singlet oxygen generation for two-photon photodynamic therapy. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 54, n. 1, p. 169–173, 2015.

- 18 QIN, A.; TANG, B. Z. Nonlinear optics: Modulating optical power. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 13, n. 10, p. 917–918, 2014.
- 19 KAMATH, L. et al. Investigation of third-order nonlinear and optical power limiting properties of terphenyl derivatives. *Optics & Laser Technology*, Elsevier, v. 56, p. 425–429, 2014.
- 20 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.
- 21 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.
- 22 ZHOU, H. et al. Two-photon absorption dyes with thiophene as π electron bridge: synthesis, photophysical properties and optical data storage. *Dyes and Pigments*, Elsevier, v. 92, n. 1, p. 633–641, 2012.
- 23 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.
- 24 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.
- 25 MARUO, S. 3d molding processes based on two-photon microfabrication. *SPIE Newsroom*, 2012.
- 26 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.
- 27 HELL, S. W. et al. Two-photon near-and far-field fluorescence microscopy with continuous-wave excitation. *Optics letters*, Optical Society of America, v. 23, n. 15, p. 1238–1240, 1998.
- 28 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.
- 29 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.
- 30 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.
- 31 PATIL, P. et al. Second harmonic generation and crystal growth of new chalcone derivatives. *Journal of crystal growth*, Elsevier, v. 303, n. 2, p. 520–524, 2007.
- 32 DIAS, G. G. et al. Fluorescent oxazoles from quinones for bioimaging applications. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 79, p. 76056–76063, 2016.
- 33 INDIRA, J.; KARAT, P. P.; SAROJINI, B. Growth, characterization and nonlinear optical property of chalcone derivative. *Journal of crystal growth*, Elsevier, v. 242, n. 1, p. 209–214, 2002.

- 34 PRABHU, A. et al. Synthesis, growth and characterization of π conjugated organic nonlinear optical chalcone derivative. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 138, n. 1, p. 179–185, 2013.
- 35 SALEH, L. M. et al. Nonlinear refractive and optical limiting measurements of 2-thienylchalcone derivatives under cw laser regime. *Applied Physics A*, Springer, v. 116, n. 2, p. 805–810, 2014.
- 36 DANIEL, C.; DUPUIS, M. Nonlinear optical properties of organic solids: ab initio polarizability and hyperpolarizabilities of nitroaniline derivatives. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 171, n. 3, p. 209–216, 1990.
- 37 STÄHELIN, M.; BURLAND, D.; RICE, J. Solvent dependence of the second order hyperpolarizability in p-nitroaniline. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 191, n. 3, p. 245–250, 1992.
- 38 REDDY, N. S. K. et al. Synthesis, characterization and nonlinear optical properties of symmetrically substituted dibenzylideneacetone derivatives. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 616, p. 142–147, 2014.
- 39 OHTSUKA, S. et al. Nonlinear optical property of cdte microcrystallites doped glasses fabricated by laser evaporation method. *Applied physics letters*, AIP, v. 61, n. 25, p. 2953–2954, 1992.
- 40 PAN, L. et al. Nonlinear optical properties of thiol-capped cdte quantum dots in nonresonant region. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 91, n. 5, p. 051902, 2007.
- 41 LOVRIĆ, J. et al. Differences in subcellular distribution and toxicity of green and red emitting cdte quantum dots. *Journal of Molecular Medicine*, Springer, v. 83, n. 5, p. 377–385, 2005.
- 42 HARDMAN, R. A toxicologic review of quantum dots: toxicity depends on physicochemical and environmental factors. *Environmental health perspectives*, National Institute of Environmental Health Science, v. 114, n. 2, p. 165, 2006.
- 43 ULMAN, A. *Characterization of organic thin films*. [S.l.]: Momentum Press, 2010.
- 44 WANG, C.-K. et al. Optical limiting and dynamical two-photon absorption of organic compounds for a nanosecond pulse. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, IOP Publishing, v. 43, n. 10, p. 105601, 2010.
- 45 MOREL, Y. et al. Two-photon absorption and optical power limiting of bifluorene molecule. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 114, n. 12, p. 5391–5396, 2001.
- 46 FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. *The Feynman Lectures on Physics, Desktop Edition Volume I*. [S.l.]: Basic Books, 2013. v. 1.
- 47 BORN, M.; WOLF, E. *Principles of optics*. 1980.
- 48 GRIFFITHS, D. J. *Introduction to electrodynamics*. [S.l.]: AAPT, 2005.
- 49 JACKSON, J. D.; JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. [S.l.]: Wiley New York etc., 1962. v. 3.

- 50 GOLDSTEIN, H. *Classical mechanics*. [S.l.]: Pearson Education India, 1957.
- 51 ZWILLINGER, D. *Handbook of differential equations*. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 1998.
- 52 BUTKOV, E.; CARVALHO, J. B. P. F. de. *Física matemática*. [S.l.]: Livros Técnicos e Científicos, 1988.
- 53 SUTHERLAND, R. L. *Handbook of nonlinear optics*. [S.l.]: CRC press, 2003.
- 54 VERBIEST, T.; CLAYS, K.; RODRIGUEZ, V. *Second-order nonlinear optical characterization techniques: an introduction*. [S.l.]: CRC press, 2009.
- 55 XU, C.; WEBB, W. W. Multiphoton excitation of molecular fluorophores and nonlinear laser microscopy. In: *Topics in fluorescence spectroscopy*. [S.l.]: Springer, 2002. p. 471–540.
- 56 TONOUCHI, M. Cutting-edge terahertz technology. *Nature photonics*, Nature Publishing Group, v. 1, n. 2, p. 97–105, 2007.
- 57 WU, Q.; ZHANG, X.-C. Free-space electro-optic sampling of terahertz beams. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 67, n. 24, p. 3523–3525, 1995.
- 58 HONG, S.-Y. et al. Optical third-harmonic generation in graphene. *Physical Review X*, APS, v. 3, n. 2, p. 021014, 2013.
- 59 WEIGELIN, B.; BAKKER, G.-J.; FRIEDL, P. Third harmonic generation microscopy of cells and tissue organization. *J Cell Sci*, The Company of Biologists Ltd, v. 129, n. 2, p. 245–255, 2016.
- 60 STOLEN, R.; ASHKIN, A. Optical kerr effect in glass waveguide. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 22, n. 6, p. 294–296, 1973.
- 61 HO, P.; ALFANO, R. Optical kerr effect in liquids. *Physical Review A*, APS, v. 20, n. 5, p. 2170, 1979.
- 62 BRUICE, P. Y. *Organic Chemistry, 2006*. [S.l.]: Prentice Hall, 2006.
- 63 MENG, H. et al. Metal-free one-pot domino reaction: chemoselective synthesis of polyarylated oxazoles. *Tetrahedron*, Elsevier, v. 71, n. 23, p. 3819–3826, 2015.
- 64 DHAR, D. N. *The chemistry of chalcones and related compounds*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1981.
- 65 BATOVSKA, D. I.; TODOROVA, I. T. Trends in utilization of the pharmacological potential of chalcones. *Current Clinical Pharmacology*, Bentham Science Publishers, v. 5, n. 1, p. 1–29, 2010.
- 66 SAROJINI, B. et al. Synthesis, crystal growth and studies on non-linear optical property of new chalcones. *Journal of crystal growth*, Elsevier, v. 295, n. 1, p. 54–59, 2006.
- 67 LAWRENCE, N. J.; MCGOWN, A. T. The chemistry and biology of antimitotic chalcones and related enone systems. *Current pharmaceutical design*, Bentham Science Publishers, v. 11, n. 13, p. 1679–1693, 2005.

- 68 NOWAKOWSKA, Z. A review of anti-infective and anti-inflammatory chalcones. *European Journal of Medicinal Chemistry*, Elsevier, v. 42, n. 2, p. 125–137, 2007.
- 69 RAMKUMAR, V. et al. Synthesis, single crystal growth, characterization and comparison of two new enone shifted chalcones and their nlo behaviour. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 13, p. 2438–2449, 2013.
- 70 HAO, Y.; ZHENG, M.; CHEN, Y. A highly stable and water-soluble fluorescent dye for fluorescence imaging of living cells. *Journal of Materials Chemistry B*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 42, p. 7369–7374, 2014.
- 71 WANG, Q. et al. An efficient ratiometric fluorescent probe for tracking dynamic changes in lysosomal ph. *Analyst*, Royal Society of Chemistry, v. 140, n. 16, p. 5563–5569, 2015.
- 72 CLAYS, K.; PERSOONS, A. Hyper-rayleigh scattering in solution. *Physical review letters*, APS, v. 66, n. 23, p. 2980, 1991.
- 73 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.
- 74 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.
- 75 LEDOUX, I.; ZYSS, J. Nonlinear organic molecules and materials for optoelectronic devices. *International Journal of Nonlinear Optical Physics*, World Scientific, v. 3, n. 03, p. 287–316, 1994.
- 76 OSTROVERKHOV, V. et al. Optimization of the molecular hyperpolarizability for second harmonic generation in chiral media. *Chemical Physics*, Elsevier, v. 257, n. 2, p. 263–274, 2000.
- 77 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 Publishing, v. 104, n. 20, p. 7821–7829, 1996.
- 78 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.
- 79 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.
- 80 TEICH, M. C.; SALEH, B. Fundamentals of photonics. *Canada, Wiley Interscience*, p. 3, 1991.
- 81 APPLGATE, M. B. et al. Determination of multiphoton absorption of silk fibroin using the z-scan technique. *Optics express*, Optical Society of America, v. 21, n. 24, p. 29637–29642, 2013.
- 82 PRADEEP, C. et al. Studies of nonlinear optical properties of picogreen dye using z-scan technique. *Applied Physics A*, Springer, v. 115, n. 1, p. 291–295, 2014.

- 83 ZONGO, S. et al. Nonlinear optical properties of natural laccaic acid dye studied using z-scan technique. *Optical Materials*, Elsevier, 2015.
- 84 SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; STRYLAND, E. W. V. High-sensitivity, single-beam n^2 measurements. *Optics letters*, Optical Society of America, v. 14, n. 17, p. 955–957, 1989.
- 85 WILLIAMS, W. E.; SOILEAU, M.; STRYLAND, E. W. V. Optical switching and n^2 measurements in cs_2 . *Optics communications*, Elsevier, v. 50, n. 4, p. 256–260, 1984.
- 86 OWYOUNG, A. Ellipse rotation studies in laser host materials. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, IEEE, v. 9, n. 11, p. 1064–1069, 1973.
- 87 YARIV, A. Quantum electronics, 3rd. Edn. (John Wiley & Sons, New York, 1988) p, v. 389, 1989.
- 88 SHEIK-BAHAE, M. et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, IEEE, v. 26, n. 4, p. 760–769, 1990.
- 89 WARD, J. Calculation of nonlinear optical susceptibilities using diagrammatic perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 37, n. 1, p. 1, 1965.
- 90 ORR, B.; WARD, J. Perturbation theory of the non-linear optical polarization of an isolated system. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 20, n. 3, p. 513–526, 1971.
- 91 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.
- 92 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.
- 93 SCUDDER, P. H. *Electron Flow in Organic Chemistry: A Decision-Based Guide to Organic Mechanisms*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2013.
- 94 YADAV, L. D. S. *Organic spectroscopy*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- 95 MABRY, T. J.; HARBORNE, J. B.; MABRY, H. *The flavonoids*. [S.l.]: Chapman & Hall, 1975.
- 96 FLIPSE, M. C. et al. The determination of first hyperpolarizabilities β using hyper-rayleigh scattering: a caveat. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 245, n. 2, p. 297–303, 1995.
- 97 KENIS, P. J. et al. High hyperpolarizabilities of donor- π -acceptor-functionalized calix [4] arene derivatives by pre-organization of chromophores. *European journal of organic chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, c1998-, v. 1998, n. 6, p. 1089–1098, 1998.
- 98 DWIVEDI, Y. et al. Nonlinear optical characterizations of dibenzoylmethane in solution. *Optics Communications*, Elsevier, v. 293, p. 119–124, 2013.
- 99 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.

- 100 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.
- 101 ANTONOV, L. et al. A systematic femtosecond study on the two-photon absorbing d- π -a molecules- π -bridge nitrogen insertion and strength of the donor and acceptor groups. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 6, p. 1193–1197, 2003.
- 102 MAKAROV, N. S. et al. Alternative selection rules for one-and two-photon transitions in tribenzotetraazachlorin: Quasi-centrosymmetrical π -conjugation pathway of formally non-centrosymmetrical molecule. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 138, n. 21, p. 214314, 2013.
- 103 LEE, S. et al. Dependence of the two-photon absorption cross section on the conjugation of the phenylacetylene linker in dipolar donor- bridge- acceptor chromophores. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 109, n. 43, p. 9767–9774, 2005.
- 104 PARR, R. G.; WEITAO, Y. *Density-functional theory of atoms and molecules*. [S.l.]: Oxford university press, 1994. v. 16.
- 105 FRISCH, M. et al. *Gaussian 09, revision D. 01*. [S.l.]: Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 106 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.
- 107 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, p. 51–57, 2004.
- 108 RUNGE, E.; GROSS, E. K. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, APS, v. 52, n. 12, p. 997, 1984.
- 109 AIDAS, K. et al. The dalton quantum chemistry program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, Wiley Online Library, v. 4, n. 3, p. 269–284, 2014.
- 110 SALEK, P. et al. Calculations of two-photon absorption cross sections by means of density-functional theory. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 374, n. 5, p. 446–452, 2003.
- 111 HIRATA, S.; HEAD-GORDON, M. Time-dependent density functional theory within the tamm-dancoff approximation. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 314, n. 3, p. 291–299, 1999.
- 112 TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CANCES, E. The ief version of the pcm solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the qm ab initio level. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Elsevier, v. 464, n. 1, p. 211–226, 1999.
- 113 CANUTO, S. *Solvation effects on molecules and biomolecules: computational methods and applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010. v. 6.
- 114 REICHARDT, C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 94, n. 8, p. 2319–2358, 1994.

- 115 JONATHAN, C. *Organic Chemistry*. Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart Warren. [S.l.: s.n.], 2012.
- 116 MAKAROV, N. S. et al. Impact of electronic coupling, symmetry, and planarization on one- and two-photon properties of triarylaminines with one, two, or three diarylboryl acceptors. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 116, n. 15, p. 3781–3793, 2012.
- 117 ISLAM, M. Einstein–smoluchowski diffusion equation: a discussion. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 70, n. 2-3, p. 120, 2004.
- 118 LAKOWICZ, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- 119 ALAJARIN, R.; BURGOS, C. Six-membered heterocycles: Quinoline and isoquinoline. *Modern Heterocyclic Chemistry*, Wiley Online Library, p. 1527–1629, 2011.

Parte VI

Artigos Publicados



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.

SCIENTIFIC REPORTS

OPEN

Measuring milk fat content by random laser emission

Luis M. G. Abegão¹, Alessandra A. C. Pagani², Sérgio C. Zílio^{3,4}, Márcio A. R. C. Alencar¹ & José J. Rodrigues Jr.¹

Received: 29 June 2016

Accepted: 22 September 2016

Published: 12 October 2016

The luminescence spectra of milk containing rhodamine 6G are shown to exhibit typical signatures of random lasing when excited with 532 nm laser pulses. Experiments carried out on whole and skim forms of two commercial brands of UHT milk, with fat volume concentrations ranging from 0 to 4%, presented lasing threshold values dependent on the fat concentration, suggesting that a random laser technique can be developed to monitor such important parameter.

The Random Laser (RL) phenomenon¹ occurs when a medium emits light with some conventional laser characteristics, such as threshold behavior and spectral narrowing, without being in an optical cavity. In this particular case, light scattering plays a key role, providing incoherent or coherent feedback mechanisms that characterize this emission². Since amplification owing to light diffusion was theoretically considered in the late 60's³, the RL phenomena have been widely studied for potential applications in different fields of knowledge^{2,4,5}. Indeed, random lasers systems are among the most promising light scattering-based tools aiming the development of photonics applications⁶. Here, experiments carried out on whole and skim forms of two commercial brands of UHT milk presented lasing threshold values dependent on the fat concentration, suggesting that a random laser technique can be developed to monitor such important parameter.

Most of the investigated disordered systems that exhibit RL are manmade materials. Controlling the production processes of these synthetic media, the features of the RL could be optimized and several photonic applications proposed. For instance, it is possible to obtain speckle-free images with a low spatial coherence random laser, which was composed by a colloid of polystyrene spheres (240 nm diameter) and laser dye Rhodamine 640 (5 mmol), which was dissolved in diethylene glycol⁷. On the other hand, natural light scattering media, such as human tissue, may also display RL in addition of an amplifying medium. Using the high coherent emission of a random laser it is possible to distinguish malignant human tissue from healthy one⁸. In these two examples, coherent and incoherent feedback RL could be observed and exploited for specific photonic applications. In the latter, the intrinsic disorder of a natural light scattering media was the operation principle of the developed method. These examples demonstrate that RL is a useful tool for the development of characterization techniques and devices based on intrinsic light scattering of natural and artificial systems.

Amongst the myriad of disordered natural media, milk draws attention for being a good example of scattering media⁹ and also because of its importance as nutrient for mammals. While it looks like a uniform turbid liquid in the macroscopic scale, large particles consisting of fat globules, as well as smaller casein micelles appear floating in the plasma. The accurate measurement of these two main components of milk is of great importance for the dairy industry because they determine the price, the food value and compliance with regulatory standards. The typical size of fat globules ranges from 0.1 to 10 micrometers and casein micelles have around 20 to 300 nanometers¹⁰. This indicates that visible light can scatter according to the Mie process when it propagates in the bulk of such sample and this could lead to RL emission if a gain medium such as rhodamine is present. Spectroscopic experiments and methods involving light scattering¹¹ and coherent back scattering¹² were already studied to determine the properties of milk and its denaturation, respectively. The present work proposes a different spectroscopic method where milk protein and fat globules can be detected using RL.

Experiments

Most commercial milk appears in two forms, whole and skim, with fat volume concentrations of approximately 3% or more, and 0%, respectively. We measured milks of two UHT commercial brands but since the spectral

¹Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil. ²Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil. ³Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, 13560-970 São Carlos, SP, Brazil. ⁴Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila 2121, 38400-902 Uberlândia, MG, Brazil. Correspondence and requests for materials should be addressed to J.J.R.J. (email: jose.joatan@gmail.com)

Letter

Random laser emission from a Rhodamine B-doped GPTS/TEOS-derived organic/silica monolithic xerogel

Luis M G Abegão¹, D S Manoel², A J G Otuka⁴, P H D Ferreira³, D R Vollet², D A Donatti², L De Boni⁴, C R Mendonça⁴, F S De Vicente², J J Rodrigues Jr¹ and M A R C Alencar^{1,5}

¹ Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49.100-000, São Cristóvão, SE, Brazil

² Departamento de Física, Unesp—Universidade Estadual Paulista, 13506-900, Rio Claro, SP, Brazil

³ Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905, São Carlos, SP, Brazil

⁴ Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, 13560-970, São Carlos, SP, Brazil

E-mail: marca.ufs@gmail.com

Received 2 March 2017, revised 23 March 2017

Accepted for publication 23 March 2017

Published 20 April 2017



CrossMark

Abstract

A Rhodamine B-doped 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS)/tetraethyl orthosilicate (TEOS)-derived organic/silica monolithic xerogel with excellent optical properties was prepared and its potential as a random laser host investigated. This hybrid material has a non-porous organic/inorganic morphology with silica-rich nanoparticles of less than 10 nm in diameter homogeneously dispersed within the matrix. Random laser emission with incoherent feedback, centered at 618 nm, was observed from Rhodamine B incorporated into the monolithic xerogel when excited by a 532 nm pulsed laser. This hybrid system is shown to be very promising for the development of a new class of random laser-based integrated devices, with applications ranging from optical bio-imaging to sensing.

Keywords: random laser, silica nanoparticles, organic–inorganic hybrid material, incoherent feedback

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Hybrid organic–inorganic materials (HOIMs) are among the most promising media for optical and photonic applications [1–3]. By combining the peculiar chemical and physical properties of such distinct compounds, it is possible to produce a composite material with optimized optical properties in comparison with the individual original media. For instance, it is possible to enhance the nonlinear optical responses of an organic material by adding a small number of inorganic nanoparticles into it; however, it is necessary to

reduce the impact of any undesirable effects that this inclusion may cause [4]. Hybrid organic–inorganic media, such as organic lead halide perovskite materials, present improved electronic and optical properties and they have been developed for use in several photonic applications [5]. By exploiting the versatility of organic polymers, different strategies have been employed aiming the production of improved photonic hybrid devices [6].

Among the multitude of optical and photonics applications based in HOIM, the appropriate combination of organic dyes and inorganic structures and/or nanoparticles have been intensively investigated for use in random laser (RL) systems [7–10]. In this class of device, there is no mirror in the optical

⁵ Author to whom any correspondence should be addressed.