



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

KLIVAN SANTOS OLIVEIRA

Título: Estudo das propriedades ópticas não lineares de segunda ordem em derivados de chalconas

São Cristóvão

2024

KLIVAN SANTOS OLIVEIRA

Título: Estudo das propriedades ópticas não lineares de segunda ordem em derivados de chalconas

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Óptica

Orientador (a): Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar

São Cristóvão

2024

FICHA

Folha de aprovação: Inserir a folha de aprovação enviada pela Secretaria do curso de Pós-Graduação. A folha deve conter a **data de aprovação**, estar **sem assinaturas** e em formato **PDF**.

Dedico este trabalho às digníssimas senhoritas Ana Josefa e Dinalva Vieira (avós), *in memoriam*. Aos meus pais, Aneide e Dawison, e a Kisley e Jamilly.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por toda a jornada vivida.

Aos meus pais Aneide Barbosa e Dawison de Oliveira, por todo o apoio prestado, pela educação e pelos ensinamentos transmitidos. Ao meu irmão, Kisley Oliveira, por toda a parceria e incentivo. Agradeço também aos meus avós, Ana e Natan, e familiares por todo apoio.

À minha namorada, Jamilly Andrade, por todo apoio e atenção de sempre.

Deixo aqui o meu sincero agradecimento ao ilustre orientador, Prof. Márcio Alencar, pelos ensinamentos transmitidos, pela sua paciência e disponibilidade.

Ao Prof. Joatan Rodrigues, por todos os ensinamentos dentro e fora do laboratório.

Agradeço ao colega e amigo, Thiago Dantas, companheiro de laboratório, por todas as discussões, colaborações e ajuda realizadas.

Ao Prof. Péricles e a Tayssa, pelas amostras cedidas.

Agradeço ao grupo de óptica do DFI-UFS, por todas as reuniões.

Aos amigos que ganhei no mestrado, dentre eles Flávio, Junio, Lauro, Matheus, Sandro e Willian, agradeço pelo apoio e pela amizade.

Agradeço aos meus amigos de Itororó-BA pela amizade. Aos de Aracaju-SE, em especial a Felipe, por me incentivarem.

Agradeço o apoio financeiro da agência de fomento CAPES.

"Viva como se fosse morrer amanhã. Aprenda como se fosse viver para sempre."

Mohandas Karamchand Gandhi

RESUMO

A busca por materiais com altas respostas ópticas não lineares tem sido de grande interesse, especialmente compostos orgânicos, que são promissores devido às suas cadeias conjugadas com grupos doadores e aceptadores de elétrons. Essas características os tornam fortes candidatos para aplicações em fotônica e optoeletrônica. Nesta dissertação, exploramos as propriedades ópticas lineares e não lineares, tanto computacionalmente quanto experimentalmente, de seis compostos de chalcona bromada: (E)-1-(4-bromofenil)-3-(p-tolil)prop-2-en-1-ona, (E)-1-(3-bromofenil)-3-(p-tolil)prop-2-en-1-ona, (E)-1-(4-bromofenil)-3-(4-metoxifenil)prop-2-en-1-ona, (E)-1-(3-bromofenil)-3-(4-metoxifenil)prop-2-en-1-ona, (E)-1-(4-bromofenil)-3-(4-(dimetilamino)fenil)prop-2-en-1-ona, (E)-1-(3-bromofenil)-3-(4-(dimetilamino)fenil)prop-2-en-1-ona. As propriedades microscópicas, momento de dipolo e primeira hiperpolarizabilidade estática e dinâmica, foram calculadas computacionalmente utilizando o programa MOPAC 2016, sendo este baseado em química quântica semiempírica, empregando o hamiltoniano PM7. Experimentalmente, a caracterização linear foi realizada por meio de medidas de absorção na região UV-Vis, determinando sua faixa de transparência óptica. A caracterização macroscópica da geração de segundo harmônico (GSH) foi conduzida pelo método do pó de Kurtz-Perry, revelando bons resultados, com eficiências relativas de GSH cerca de 28 e 22 vezes maiores que o KDP. Esses resultados indicam que os derivados de chalconas apresentam excelentes propriedades ópticas, sendo muito promissores para aplicações em dispositivos fotônicos.

Palavras-chaves: Chalconas. Óptica não linear. Primeira hiperpolarizabilidade. Geração de segundo harmônico.

ABSTRACT

The search for materials with high nonlinear optical responses has been of great interest, especially organic compounds, which are promising due to their conjugated chains with electron donor and acceptor groups. These characteristics make them strong candidates for applications in photonics and optoelectronics. In this dissertation, we explore the linear and nonlinear optical properties, both computationally and experimentally, of six brominated chalcone compounds: (E)-1-(4-bromophenyl)-3-(p-tolyl)prop-2-en-1-one, (E)-1-(3-bromophenyl)-3-(p-tolyl)prop-2-en-1-one, (E)-1-(4-bromophenyl)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-one, (E)-1-(3-bromophenyl)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-one, (E)-1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dimethylamino)phenyl)prop-2-en-1-one, (E)-1-(3-bromophenyl)-3-(4-(dimethylamino)phenyl)prop-2-en-1-one. The microscopic properties, dipole moment, and first static and dynamic hyperpolarizability were computed using the MOPAC 2016 program, which is based on semi-empirical quantum chemistry and employs the PM7 Hamiltonian. Experimentally, the linear characterization was performed through absorption measurements in the UV-Vis region, determining their optical transparency range. The macroscopic characterization of second harmonic generation (SHG) was conducted using the Kurtz-Perry powder method, revealing good results with SHG relative efficiencies approximately 28 and 22 times greater than KDP. These results indicate that chalcone derivatives exhibit excellent optical properties, making them very promising for applications in photonic devices.

Keywords: Chalcones. Nonlinear optics. First hyperpolarizability. Second harmonic generation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processos de geração de segundo harmônico em meios não lineares. a) Em meio sólido, cristal, como por exemplo KDP. b) Em meio líquido, solução, como por exemplo a para-nitroanilina.	28
Figura 2 – Diagrama de energia da geração de segundo harmônico. a) Combinação de dois fótons de mesma frequência, em que ocorrem a aniquilação, para que em b) aconteça a emissão de um fóton com o dobro da frequência.	28
Figura 3 – a) Ligações σ . b) Em roxo as ligações π . c) Densidade eletrônica.	32
Figura 4 – a) orbitais p orientados perpendicularmente, b) as nuvens eletrônicas acima e abaixo do plano da molécula e c) mapa de potencial eletrostático.	33
Figura 5 – Esquema de uma estrutura cíclica.	33
Figura 6 – Esquema ilustrativo de um sistema "push-pull", composto por um núcleo central que seria a estrutura conjugada e em suas extremidades grupos doadores e aceptores de elétrons.	34
Figura 7 – Estrutura correspondente a chalcona base.	35
Figura 8 – Sistema "push-pull" da chalcona.	37
Figura 9 – Estrutura das chalconas	39
Figura 10 – Esquema ilustrativo da técnica de absorção linear	43
Figura 11 – Evolução esquemática da intensidade da GSH com o tamanho do cristal para materiais que permitem ou não casamento de fase.	45
Figura 12 – Aparato experimental para o método do pó de Kurtz-Perry.	47
Figura 13 – Compostos derivados de chalconas e suas respectivas estruturas moleculares.	49
Figura 14 – Espectro de absorção linear do composto <i>Br – para – CH₃</i>	52
Figura 15 – Espectro de absorção linear do composto <i>Br – meta – CH₃</i>	53
Figura 16 – Espectro de absorção linear do composto <i>Br – para – OCH₃</i>	54
Figura 17 – Espectro de absorção linear do composto <i>Br – meta – OCH₃</i>	54
Figura 18 – Espectro de absorção linear do composto <i>Br – para – N(CH₃)₂</i>	55
Figura 19 – Espectro de absorção linear do composto <i>Br – meta – N(CH₃)₂</i>	56
Figura 20 – Resultados do composto <i>Br – para – CH₃</i> . A) Comportamento quadrático (ajuste teórico $y = ax^b$, $b = 1,7$). B) Espectro comparativo de intensidade de GSH (ajuste lorentziano, com tempo de integração em 10s).	57

- Figura 21 – Resultados do composto *Br – para – OCH₃*. **A)** Comportamento quadrático (ajuste teórico $y = ax^b$, $b = 2,1$). **B)** Espectro comparativo de intensidade de GSH (ajuste lorentziano, com tempo de integração em 1s). . 58
- Figura 22 – Resultados do composto *Br – meta – OCH₃*. **A)** Comportamento quadrático (ajuste teórico $y = ax^b$, $b = 1,8$). **B)** Espectro comparativo de intensidade de GSH (ajuste lorentziano, com tempo de integração em 1s). . 59
- Figura 23 – Resultados do composto *Br – para – N(CH₃)₂*. **A)** Comportamento quadrático (ajuste teórico $y = ax^b$, $b = 1,9$). **B)** Espectro comparativo de intensidade de GSH (ajuste lorentziano, com tempo de integração em 10s). 60
- Figura 24 – Resultados do composto *Br – meta – N(CH₃)₂*. **A)** Comportamento quadrático (ajuste teórico $y = ax^b$, $b = 1,9$). **B)** Espectro comparativo de intensidade de GSH (ajuste lorentziano, com tempo de integração em 10s). 60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeitos não lineares de segunda e terceira ordem	27
Tabela 2 – Nomenclatura adotada para o trabalho.	39
Tabela 3 – Reagentes utilizados nas sínteses e seus respectivos produtos.	40
Tabela 4 – Momento de dipolo total (em unidades de Debye), primeiras hiperpolarizabilidades estáticas e dinâmicas expressas em unidades de 10^{-30} esu.	50
Tabela 5 – Grupos substituintes do anel aromático B da chalcona.	51
Tabela 6 – Momento de dipolo total (em unidades de Debye), primeiras hiperpolarizabilidades estáticas e dinâmicas expressas em unidades de 10^{-30} esu e eficiência relativa de GSH em relação ao KDP.	62

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Alpha
β	Beta
γ	Gama
Γ	Gama maiúscula
θ	Teta
σ	Sigma
μ	Mi
ϵ	Epsilon
χ	Chi
ω	Omega
η	Eta
ρ	Rho
π	Número Pi
Δ	Delta
∇	Nabla
$\times$	Produto escalar
$\propto$	Proporcional
Σ	Somatório
$\frac{d}{d}$	Derivada total

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ONL	Óptica não linear
MO	Material orgânico
KDP	Fosfato di-hidrogenado de potássio
KTP	Fosfato de potássio titânio
BT	Titanato de bário
LN	Niobato de lítio
GSH	Geração segundo harmônico
SE	Semiempírico
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
UV-Vis	Ultravioleta-visível
DFT	Density Functional Theory
MOPAC	Molecular Orbital Package
PM7	Parametric Method 7
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap
AM1	Austin Model 1
PM3	Parametric Method 3
RM1	Recife Model 1
PM6	Parametric Method 6
DMSO	Dimetilsulfóxido
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia

D	Unidade de Debye
esu	Unidade eletrostática
DRX	Difratômetro de raio X
UFS	Universidade Federal de Sergipe
NUPEG	Núcleo de Petróleo e Gás
LNCT	Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	17
1.2	ESTADO DA ARTE	18
1.3	OBJETIVOS	19
1.3.1	Objetivo Geral	19
1.3.2	Objetivos Específicos	19
1.4	ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	INTRODUÇÃO A ÓPTICA NÃO LINEAR	21
2.2	FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DA ÓPTICA NÃO LINEAR	21
2.2.1	Polarização não linear	23
2.2.2	Susceptibilidade não linear	25
2.3	GERAÇÃO DE SEGUNDO HARMÔNICO	27
2.3.1	Geração de segundo harmônico e a sua eficiência de conversão	30
2.4	NÃO LINEARIDADE ÓPTICA EM COMPOSTOS ORGÂNICOS	31
2.5	CHALCONAS	35
2.5.1	Propriedades ópticas não lineares em chalconas e derivados	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	DERIVADOS DE CHALCONAS INVESTIGADOS	38
3.1.1	Síntese	39
3.2	ABORDAGEM COMPUTACIONAL	40
3.2.1	MOPAC	41
3.2.2	Método PM7	42
3.2.3	Detalhes Computacionais	42
3.3	ABSORÇÃO ÓPTICA LINEAR	43
3.4	MÉTODO DO PÓ DE KURTZ-PERRY	44
3.4.1	Eficiência de GSH	46
3.4.2	Arranjo Experimental	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1	RESULTADOS COMPUTACIONAIS	48

4.1.1	Geometria Molecular	48
4.1.2	Propriedades Eletrônicas	50
4.2	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	52
4.2.1	Absorção Linear	52
4.2.2	Comparativo de eficiência da geração de segundo harmônico	56
4.3	COMPARATIVO ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E TEÓRI- COS	61
5	CONCLUSÕES	63
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
5.2	PERSPECTIVAS FUTURAS	64
	REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A interação entre a luz e a matéria sempre intrigou o ser humano, desde a antiguidade até os dias atuais, tornando-se objeto de muitos estudos na física, independentemente de sua vertente, experimental ou teórica. Essa interação pode resultar em duas respostas: a eletrônica, quando a radiação eletromagnética está entre o ultravioleta e o infravermelho próximo; e a vibracional, que ocorre quando a radiação está sintonizada na região do infravermelho (BARIBEAU, 2005; DONALD; PAVIA; 3RD, 1995).

Assim, a óptica, ramo da física designado ao estudo do comportamento e das propriedades da luz, contendo dois regimes ópticos: o linear e o não linear. Quando a luz é de baixa intensidade, baixa coerência e policromática, ao interagir com a matéria, apresentam-se fenômenos como refração, difração e absorção, que são referentes à óptica linear. Porém, quando a radiação eletromagnética apresenta alta intensidade com amplitude de campo elétrico, da ordem de 10^8 V/cm, assemelhando-se à intensidade dos campos intra-atômico, com alta coerência espacial e sendo monocromática, a interação com a matéria assume um comportamento não linear, no qual as respostas do meio passam a depender da intensidade do campo eletromagnético, caracterizando assim a óptica não linear (ONL) (CHEMLA, 2012).

A ONL surgiu na década de 60, pois, até então, não existiam fontes de luz adequadas para a observação dos fenômenos ONLs. Em 1960, Maiman inventou o laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), dispositivo capaz de gerar altas intensidades de luz coerente (MAIMAN et al., 1960). A partir daí, foi possível observar fenômenos ópticos ainda não conhecidos, chamados de fenômenos ONLs. O primeiro a ser observado, um ano depois, foi denominado de geração de segundo harmônico (GSH). Nesse estudo, *Franken* e colaboradores excitaram um cristal de quartzo com um laser de rubi e observaram que o material emitia luz com a metade do comprimento de onda do laser (FRANKEN et al., 1961). Com o surgimento dessa nova área, muitos outros fenômenos também foram observados, como geração de soma e diferença de frequências, retificação óptica, efeito eletro-óptico, geração de terceiro harmônico, efeito Kerr óptico, entre outros (ZYSS, 2013; FOX, 2010).

Após essa descoberta, a busca por materiais com altas respostas ONLs tornou-se intensa (TOMAS, 2002; POWERS; HAUS, 2017). Os materiais inorgânicos foram pioneiros, mostrando altas eficiências, sendo fosfato di-hidrogenado de potássio (KDP), fosfato de potássio titâ-

nio (KTP), niobato de lítio (LN) e titanato de bário (BT), os primeiros utilizados em dispositivos fotônicos (ZYSS, 2013; MUNN; IRONSIDE, 1993). Contudo, os materiais orgânicos (MOs) mostraram-se promissores devido às suas estruturas com características de cadeias π -conjugadas e a possibilidade de inserção de grupos doadores e aceptores de elétrons, permitindo que um campo elétrico intenso modifique facilmente suas nuvens eletrônicas. Dentre os MOs, os derivados de chalconas, têm despertado interesse por apresentarem tais características estruturais "push-pull", que possui núcleos estruturais com grupos aceptores e doadores de elétrons em suas extremidades. Além disso, com o avanço da engenharia molecular, os MOs podem ser amplamente investigados, por apresentarem fácil manipulação e alta versatilidade (CHAWLA, 2007; PRASAD; WILLIAMS et al., 1991; KANIS; RATNER; MARKS, 1994).

O estudo apresentado neste trabalho teve como principal enfoque a investigação teórica e experimental das propriedades ópticas lineares e não lineares de seis compostos derivados de chalconas (PATIL; MAHAJAN; KATTI, 2009), sintetizadas através da condensação de Claisen-Schmidt, sendo caracterizadas por espectroscopia da região do infravermelho, espectroscopia de massas e espectroscopia por ressonância magnética nuclear. Inicialmente, foram realizados cálculos teóricos usando a abordagem semiempírica (SE) para determinar propriedades como momento de dipolo e primeira hiperpolarizabilidade estática e dinâmica. Posteriormente, foram realizados estudos experimentais que consistiram na investigação da propriedade de GSH, utilizando a técnica do pó de Kurtz-Perry (KURTZ; PERRY, 1968). Vale salientar que, até o momento, não foram encontrados na literatura trabalhos que abordassem as propriedades ONLs do conjunto de moléculas presente neste estudo.

1.2 ESTADO DA ARTE

A busca por materiais orgânicos promissores continua a motivar os pesquisadores até os dias atuais. Essa procura deve-se às diversas aplicações no campo da ONL. Embora muitos avanços já tenham sido feitos, a busca por respostas mais eficientes e aprimoradas é crucial para o avanço tecnológico nas possíveis aplicações, como conversores de frequências (USHARANI et al., 2020; SANTOS et al., 2020; LI et al., 2018), terapia fotodinâmica (KACHYNSKI et al., 2014; IDRIS et al., 2012; ZHANG et al., 2019), limitação óptica (MAIDUR et al., 2017; DONG et al., 2015), microscopia de imagem de segundo harmônico (ZHANG et al., 2015; WANG et al., 2014), entre outras. Portanto, grupos de pesquisa se dedicam ao desenvolvimento de materiais com o objetivo de otimizar dispositivos existentes, assim como criar novas aplicações tecnológicas. O

objetivo é preencher lacunas onde os materiais atuais apresentam resultados inadequados (YAO et al., 2013; RAY, 2010). Para isso, é necessário um bom entendimento da correlação entre o material e suas respostas ópticas. Os MOs são especialmente úteis devido à sua facilidade de sofrer pequenas modificações por meio da engenharia molecular, permitindo ajustar suas propriedades para aplicações desejadas.

Existe uma gama variada de compostos orgânicos, mas algumas estruturas moleculares são especialmente atrativas. A exemplo das chalconas, que são compostos intermediários que pertencem a família dos flavonoides de cadeia aberta, com dois anéis aromáticos ligados por três carbonos de um sistema cetônico α,β -insaturados, suas derivações têm recebido muita atenção em pesquisas recentes de óptica não linear (DHAR, 1981; ABEGÃO et al., 2020). Elas se destacam por poderem exibir uma extensa cadeia conjugada, contendo dois anéis aromáticos e possibilidade de inserção de grupos doadores (D) e aceptores (A) de elétrons em suas extremidades, causando assimetria na distribuição de carga da molécula, favorecendo os efeitos ONLs (INDIRA; KARAT; SAROJINI, 2002; PRABHU et al., 2013). Além disso, outro fator importante é sua maior transparência na faixa do azul em comparação com compostos como a nitroanilina, o que sugere que as chalconas têm um maior potencial para serem utilizadas em dispositivos optoeletrônicos (STÄHELIN; BURLAND; RICE, 1992; DANIEL; DUPUIS, 1990).

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar computacionalmente e experimentalmente as propriedades ópticas lineares e não lineares de seis compostos derivados de chalconas. Serão analisadas propriedades como a eficiência de geração de segundo harmônico macroscópica através do método de Kurtz-Perry, e a microscópica, realizando um estudo teórico pelo método semiempírico (SE).

1.3.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos pode ser divididos em duas vertentes. A primeira engloba o estudo computacional. Com este, buscou-se realizar o desenho molecular dos compostos, otimizar sua geometria e calcular seu momento de dipolo, sua primeira hiperpolarizabilidade estática e

sua primeira hiperpolarizabilidade dinâmica, usando o programa MOPAC. A segunda vertente abrange a caracterização experimental dos compostos. Nesta, objetivamos determinar seus espectros de absorção óptica na faixa entre o ultravioleta próximo e o infravermelho próximo, e caracterizar sua geração de segundo harmônico, utilizando o método do pó de Kurtz-Perry.

1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos. Neste primeiro capítulo, são apresentadas as considerações iniciais que motivaram a realização deste trabalho, seguido pela apresentação do estado da arte, abordando algumas aplicações relacionadas a óptica não linear. Também são expostos o objetivo principal deste estudo e a sua estrutura, encerrando o capítulo. No segundo capítulo, é apresentado um breve contexto teórico, abordando os fundamentos necessários para uma compreensão adequada dos fenômenos ópticos não lineares, com ênfase na geração de segundo harmônico. A metodologia utilizada neste trabalho será abordada no terceiro capítulo. Nele, serão descritas as moléculas investigadas e apresentadas as técnicas utilizadas neste estudo. No capítulo quatro serão apresentados os resultados e a discussão acerca dos achados teóricos e dos resultados experimentais, estabelecendo uma correlação entre ambos. O quinto e último capítulo apresenta as considerações finais deste trabalho, além de oferecer sugestões para pesquisas futuras neste tema.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 INTRODUÇÃO A ÓPTICA NÃO LINEAR

A óptica não linear é um campo de estudo da física que investiga fenômenos nos quais a resposta de um material à luz incidente depende da intensidade. Ao contrário da óptica linear, onde as propriedades ópticas dos materiais, como índice de refração e absorção, são constantes, na óptica não linear esses parâmetros podem variar com a intensidade da luz e sua frequência. Desde a invenção do laser, que proporciona uma intensa fonte de luz coerente, muitos desses fenômenos puderam ser observados e investigados. Os efeitos não lineares podem ter várias origens, como polarização eletrônica, orientação molecular, efeito de origem nuclear e efeitos térmicos. Os efeitos puramente eletrônicos ocorrem devido aos altos campos elétricos, que perturbam a nuvem eletrônica do material, sendo estes os abordados neste trabalho (BOYD; GAETA; GIESE, 2008).

2.2 FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DA ÓPTICA NÃO LINEAR

Para uma abordagem completa e precisa sobre os fenômenos ópticos não lineares, é primordial a utilização da Mecânica Quântica. No entanto, utilizaremos uma abordagem clássica da interação entre luz e matéria, sendo ela suficiente para compreender os processos físicos analisados nesta dissertação. As leis que governam a óptica, tanto linear quanto não linear, estão embutidas nas equações de Maxwell do eletromagnetismo. Essas equações, representam um conjunto fundamental na física e descrevem como os campos elétrico e magnético se relacionam e interagem com a matéria. Dado que a luz é composta por esses campos elétrico e magnético, as equações de Maxwell explicam o comportamento e as interações da luz com os materiais.

Contudo, para os casos ópticos não lineares, a interação da matéria com o campo elétrico é muito maior que a interação com o campo magnético, de modo que uma onda óptica pode ser descrita apenas pelo seu campo elétrico. Dessa forma, considera-se que o meio dielétrico não possui magnetização macroscópica. Assim, supõe-se que o meio seja não magnético ($\mathbf{M} = 0$), sem correntes livres ($\mathbf{J} = 0$) e, portanto, sem cargas livres ($\rho = 0$). Fazendo essas considerações, a descrição matemática das equações de Maxwell é simplificada como se segue (ver equações 2.1 a 2.4)(JACKSON, 2021):

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (2.4)$$

onde $\mathbf{H}$ é o campo magnético, $\mathbf{E}$ é o campo elétrico, $\mathbf{B}$ é a indução magnética e $\mathbf{D}$ é o deslocamento elétrico. Percebe-se que, a partir dos campos elétrico e magnético, geram-se as respostas dos vetores $\mathbf{D}$ e $\mathbf{B}$, respectivamente, os quais podemos relacionar através das equações 2.5 e 2.6:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (2.5)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M}, \quad (2.6)$$

em que ϵ_0 é a permissividade no vácuo e μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo. Enquanto isso, $\mathbf{P}$ é a polarização elétrica induzida, a qual descreve como um meio material reage quando interage com o campo elétrico, de modo que depende das propriedades intrínsecas do material. Essa interação com a estrutura atômica é a responsável pelos efeitos ópticos. Lidando com o meio não linear, a equação 2.5 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^1 + \mathbf{P}^{NL}, \quad (2.7)$$

no qual $\mathbf{D}^1$ é responsável pela parte linear e $\mathbf{P}^{NL}$ é responsável pela não linearidade do vetor de deslocamento elétrico.

O deslocamento elétrico, por definição, também pode ser escrito em termos do campo elétrico e da permissividade ϵ da seguinte forma:

$$\mathbf{D} \equiv \epsilon \cdot \mathbf{E}, \quad (2.8)$$

sendo

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r, \quad (2.9)$$

onde ϵ_r é a permissividade relativa.

Portanto, fazendo as devidas manipulações algébricas entre as equações 2.5 e 2.8, é possível escrever a polarização em termos do campo elétrico.

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(\epsilon_r - 1) \cdot \mathbf{E}, \quad (2.10)$$

de modo que podemos introduzir a definição da susceptibilidade elétrica χ da seguinte maneira:

$$\chi^{(1)} \equiv \epsilon_r - 1 \quad (2.11)$$

$$\epsilon_r \equiv 1 + \chi^{(1)}. \quad (2.12)$$

As propriedades ópticas dos materiais são caracterizadas tanto pela parte real e imaginária de ϵ_r . (FOX, 2001)

2.2.1 Polarização não linear

De maneira simples, do ponto de vista microscópico, considera-se que a matéria pode ser um sistema composto por partículas carregadas, em que o núcleo é composto por cargas positivas e os elétrons possuem cargas negativas. A interação dos campos elétricos e magnéticos com a matéria dielétrica causa o deslocamento das cargas de suas posições de equilíbrio, fazendo com que as cargas negativas se desloquem no sentido oposto ao campo incidente, enquanto as cargas positivas seguem o mesmo sentido. Este campo oscilante induz a formação de um dipolo elétrico devido ao deslocamento das cargas. Este momento de dipolo induzido é dado pela equação 2.13 (BOYD; GAETA; GIESE, 2008):

$$\mu_{\text{ind}} = ex \quad (2.13)$$

onde e é a carga do elétron e x é o seu deslocamento. Para explicitar a dependência linear com $\mathbf{E}$, o momento de dipolo induzido pode ser escrito da forma 2.14:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E} \quad (2.14)$$

sendo α a polarizabilidade molecular. Esta grandeza é responsável por efeitos lineares, como absorção e refração. Em regimes de baixas intensidades, o dipolo induzido terá um comportamento linear com o campo elétrico, e o dipolo total μ será a soma do dipolo induzido μ_{ind} com o dipolo permanente μ_0 , dada pela expressão 2.15.

$$\mu = \mu_0 + \mu_{\text{ind}}. \quad (2.15)$$

Contudo, ao considerar as particularidades da óptica não linear, quando as fontes de luz são intensas (como lasers), a equação 2.14 deixa de descrever satisfatoriamente toda a resposta do meio material. Tanto os elétrons externos (de valência) quanto os internos (mais próximos ao núcleo) sofrem perturbação pelo campo elétrico $\mathbf{E}$. Isso faz com que eles se comportem como osciladores não harmônicos. Este novo comportamento pode ser descrito e aproximado por uma série de potências, como mostrado na equação 2.16.

$$\mu = \mu_0 + \alpha \mathbf{E} + \beta \mathbf{E}^2 + \gamma \mathbf{E}^3 + \dots \quad (2.16)$$

onde as grandezas β e γ são a primeira hiperpolarizabilidade e a segunda hiperpolarizabilidade molecular, também chamadas de polarizabilidade de segunda e terceira ordem, respectivamente. São essas grandezas que descrevem os efeitos da ONL. Percebe-se que $\mathbf{E}$ e μ deixam de ter uma relação linear e passam a se relacionar de forma não linear. As propriedades microscópicas da ONL de segunda ordem estão diretamente relacionadas com β , enquanto as de terceira ordem estão relacionadas com γ e assim por diante.

Para a descrição macroscópica, considera-se que o meio possui uma densidade N de dipolos idênticos. Assim, podemos escrever o momento de dipolo em termos de sua correspondência macroscópica, a polarização, conforme a equação 2.17:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots \quad (2.17)$$

sendo $\mathbf{P}_0$ o momento de dipolo estático, $\chi^{(1)}$ a susceptibilidade linear, $\chi^{(2)}$ a susceptibilidade não linear de segunda ordem, $\chi^{(3)}$ a susceptibilidade não linear de terceira ordem, e assim sucessivamente até $\chi^{(n)}$, a susceptibilidade de n -ésima ordem. Outro ponto importante é que as grandezas de susceptibilidade estão associadas às grandezas de polarizabilidade. Portanto, $\chi^{(2)}$ está correlacionada com β , enquanto $\chi^{(3)}$ está relacionada com γ e assim por diante (CHEMLA, 2012).

2.2.2 Susceptibilidade não linear

A susceptibilidade elétrica é responsável por indicar as características dos materiais sob a influência de um campo elétrico. O oscilador anarmônico é o modelo matemático mais utilizado para sua descrição. Este modelo clássico busca interpretar os efeitos não lineares através da analogia com um sistema massa-mola, onde duas partículas são consideradas: o núcleo e o elétron. A força externa que atua sobre este sistema é o campo elétrico, e considera-se apenas o movimento do elétron, dado que a massa do núcleo é muito maior. Para o regime linear, a relação é descrita pela equação 2.18 (ZILIO, 2009):

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \cdot \mathbf{E}. \quad (2.18)$$

Porém, para termos não lineares, a dependência da equação 2.18 deixa de ser linear sendo necessária uma correção nos termos. Para isso, é preciso adicionar um termo quadrático para soluções não lineares de segunda ordem, tornando este sistema físico regido pela equação do movimento 2.19:

$$m \left(\frac{d^2 x}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + a^{(2)} x^2 \right) = -eE \quad (2.19)$$

onde x é o deslocamento do elétron, Γ é a constante de amortecimento, ω_0 é a frequência de ressonância e o coeficiente $a^{(2)}$ representa os parâmetros da não linearidade óptica. Supondo um caso mais genérico no qual o material é excitado por duas ondas de frequências diferentes, o campo elétrico é dado pela expressão 2.20:

$$\mathbf{E}(t) = E_1 \exp(-i\omega_1 t) + E_2 \exp(-i\omega_2 t). \quad (2.20)$$

Contudo, a solução geral da equação 2.19 não é trivial devido à sua natureza como uma equação diferencial não linear. Portanto, é necessário considerar que o termo não linear é significativamente pequeno em comparação ao termo linear. Assim, este termo pode ser tratado como uma perturbação, e as soluções da equação de movimento podem ser aproximadas como uma soma de soluções particulares, da forma 2.21:

$$x = x^{(1)} + x^{(2)} + x^{(3)} + \dots \quad (2.21)$$

onde $x^{(1)}$ é a solução para o caso linear, onde consideramos $a^{(n)} = 0$, $x^{(2)}$ é a solução para a não linearidade de segunda ordem, $x^{(3)}$ é a solução para os casos de terceira ordem, e assim por diante. A equação 2.22 descreve a solução de primeira ordem

$$x^{(1)} = x^{(1)}(\omega_1) + x^{(1)}(\omega_2). \quad (2.22)$$

A combinação das equações 2.19 e 2.22 fornece a solução na forma 2.23:

$$x^{(1)}(\omega_i) = \frac{Ne}{m} \frac{E_i}{(\omega_0^2 - \omega_i^2 - 2i\omega_i\Gamma)} \quad (2.23)$$

com $i = 1$ ou 2 . Para a solução de segunda ordem, considera-se o termo $x^{(2)}$ como perturbativo, e então faz-se a aproximação de $a^{(2)}x^2 = a^{(2)}(x^{(1)})^2$. A solução não linear de segunda ordem é dada pela equação 2.24:

$$x^{(2)} = x^{(2)}(2\omega_1) + x^{(2)}(2\omega_2) + x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) + x^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) + x^{(2)}(0) \quad (2.24)$$

em que cada termo é responsável por um efeito óptico, como por exemplo: $\omega_1 + \omega_2$ para a soma de frequências, $\omega_1 - \omega_2$ para a diferença de frequências, 0 para a retificação óptica, e $2\omega_1$, $2\omega_2$ responsáveis pela geração do segundo harmônico, fenômeno abordado nesta dissertação. Inserindo esta solução na equação 2.19, obtemos cada um desses termos, contudo abordaremos apenas a geração de segundo harmônico a seguir (equação 2.25):

$$x^{(2)}(2\omega_i) = \frac{-a^{(2)} \left(\frac{e}{m}\right)^2 E_i^2 \exp\{-2i\omega_i t\}}{(\omega_0^2 - \omega_i^2 - 2i\omega_i\Gamma)^2 (\omega_0^2 - 4\omega_i^2 - 4i\omega_i\Gamma)}. \quad (2.25)$$

No entanto, para obter essas soluções em termos da susceptibilidade linear, faremos uso da igualdade 2.26:

$$\mathbf{P} = -Nex = \epsilon_0\chi E. \quad (2.26)$$

Assim, as susceptibilidades de primeira e segunda ordem são, respectivamente, dadas pelas equações 2.27 e 2.28:

$$\chi^{(1)}(\omega_i) = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega_i^2 - 2i\omega_i\Gamma)}, \quad (2.27)$$

$$\chi^{(2)}(2\omega_i) = \frac{Ne^3 a^{(2)}}{\epsilon_0 m^2} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega_i^2 - 2i\omega_i\Gamma)^2 (\omega_0^2 - 4\omega_i^2 - 4i\omega_i\Gamma)}. \quad (2.28)$$

A equação 2.27 descreve os fenômenos lineares, onde a parte real corresponde à refração linear e a parte imaginária ao fenômeno de absorção linear. Já a expressão 2.28 descreve o efeito de geração de segundo harmônico. A tabela 1 mostra alguns exemplos de efeitos ópticos não lineares de segunda e terceira ordem.

Tabela 1 – Efeitos não lineares de segunda e terceira ordem

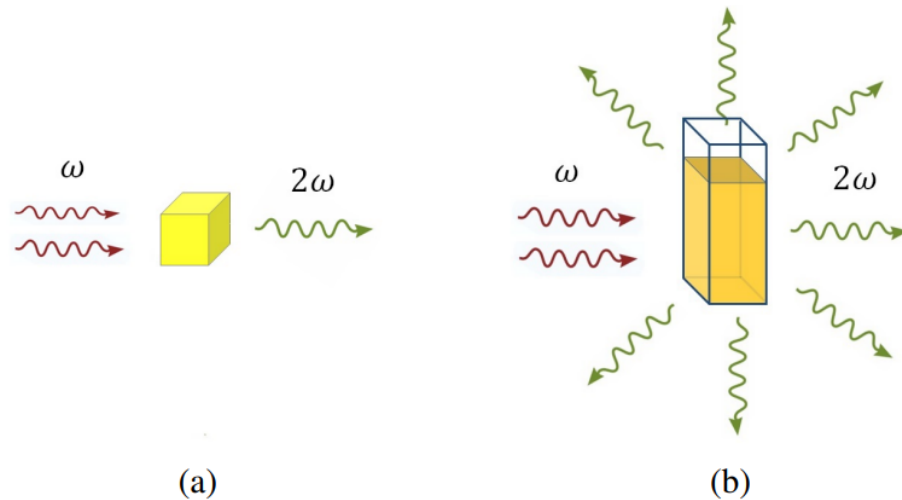
efeito	ordem	frequência de entrada	frequência de saída
Retificação óptica	2	ω	0
Geração de segundo harmônico	2	ω	2ω
Soma de frequência	2	ω_1, ω_2	$\omega_1 + \omega_2$
Diferença de frequência	2	ω_1, ω_2	$\omega_1 - \omega_2$
Geração de terceiro harmônico	3	ω	3ω
Efeito Kerr óptico	3	ω	ω
Efeito Kerr DC	3	$\omega, 0$	ω

Fonte: adaptado de (NASCIMENTO, 2023)

2.3 GERAÇÃO DE SEGUNDO HARMÔNICO

A geração de segundo harmônico (GSH) é um fenômeno ONL de segunda ordem, sendo um caso particular da geração de soma de frequências ($\omega = \omega_1 + \omega_2$), onde $\omega_1 = \omega_2$ (BUTCHER; COTTER, 1990). Este fenômeno envolve o meio interagindo com dois fótons de frequência ω e emitindo apenas um fóton com o dobro da frequência, 2ω . A GSH foi observada pela primeira vez em 1961 utilizando um laser de rubi para excitar um cristal de quartzo (FRANKEN et al., 1961). Anos mais tarde, em 1965, também foi observada em meio líquido por solução (TERHUNE; MAKER; SAVAGE, 1965). Para ilustrar este fenômeno, a Figura 1 mostra-o ocorrendo em dois meios: (a) em meio sólido e (b) em meio líquido (BOYD; GAETA; GIESE, 2008).

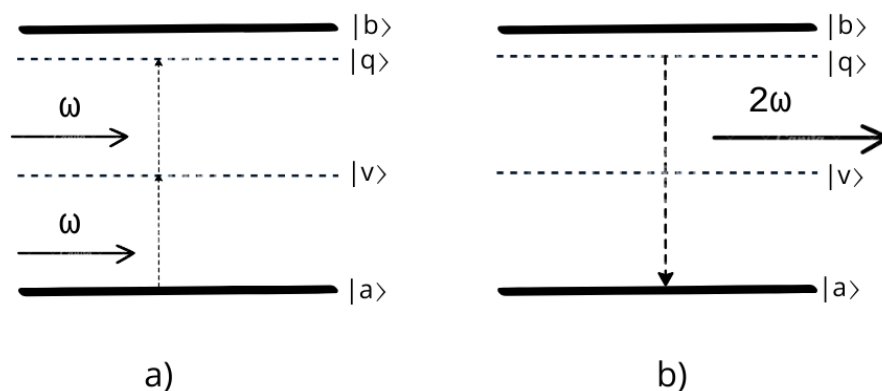
Figura 1 – Processos de geração de segundo harmônico em meios não lineares. a) Em meio sólido, cristal, como por exemplo KDP. b) Em meio líquido, solução, como por exemplo a para-nitroanilina.



Fonte: (SANTOS, 2019).

Uma forma simples de visualizar esse fenômeno é observar o comportamento de um composto como o KDP em laboratório. Se ele for irradiado por um laser com comprimento de onda de 1064 nm e houver espalhamento de luz em 532 nm, isso indica a ocorrência da GSH. Essa não linearidade surge apenas para frequências que estão fora de ressonância com as transições permitidas, ou seja, a frequência do campo elétrico precisa estar fora das bandas de absorção. Isso significa que a frequência da luz é convertida pelo material sem que haja troca líquida de energia; o meio não absorve a energia dos fótons e a energia é conservada. O diagrama de energia mostrado na Figura 2 ilustra esse processo.

Figura 2 – Diagrama de energia da geração de segundo harmônico. a) Combinação de dois fótons de mesma frequência, em que ocorrem a aniquilação, para que em b) aconteça a emissão de um fóton com o dobro da frequência.



Fonte: autor.

As linhas sólidas representam o estado fundamental $|a\rangle$ e o primeiro estado excitado $|b\rangle$, enquanto as linhas pontilhadas $|v\rangle$ e $|q\rangle$ representam os níveis virtuais de energia (POWERS; HAUS, 2017). Na perspectiva da mecânica quântica, esses níveis virtuais podem ser interpretados como um processo de aniquilação entre dois fótons, onde a energia não corresponde às transições energéticas dos orbitais. Instantaneamente, um novo fóton com o dobro da frequência é criado, caracterizando um processo paramétrico (BOYD; GAETA; GIESE, 2008).

A susceptibilidade é uma grandeza macroscópica, mas isso não significa que não tenha correlação com grandezas microscópicas. Existe, portanto, uma relação entre a susceptibilidade não linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$ e a primeira hiperpolarizabilidade molecular β que pode ser descrita da forma 2.29 (VERBIEST; CLAYS; RODRIGUEZ, 2009):

$$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \propto \beta(\omega). \quad (2.29)$$

A GSH em um cristal ocorre quando a orientação total dos dipolos é mantida em todo o cristal, o que requer moléculas com distribuição de cargas assimétrica. Cristais que possuem simetria de inversão, ou seja, centrossimétricos, possui $\chi^{(2)}$ igual a zero, assim como todas as susceptibilidades de ordem par ($\chi^{(2)}$, $\chi^{(4)}$, etc.). Isso evidencia que a estrutura cristalina tem uma influência significativa sobre $\chi^{(2)}$; portanto, a estrutura cristalina é crucial para o entendimento da GSH e sua eficiência de conversão.

A polarização responsável pelo efeito de GSH em cristais é descrita pela equação 2.30:

$$\mathbf{P}^{(2)}(2\omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \mathbf{E}^2(\omega). \quad (2.30)$$

É comum na literatura escrever $\chi^{(2)}$ em termos do tensor efetivo dos coeficientes ópticos não lineares, conforme ilustrado na equação 2.31. No entanto, isso só é possível respeitando algumas relações de simetria (BUTCHER; COTTER, 1990).

$$d_{eff}(-2\omega, \omega, \omega) = \frac{\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)}{2}, \quad (2.31)$$

Dessa forma, a equação 2.30 pode ser reescrita em termos do tensor efetivo, como na equação 2.32.

$$\mathbf{P}^{(2)}(2\omega) = \epsilon_0 2d_{eff} \mathbf{E}^2(\omega). \quad (2.32)$$

2.3.1 Geração de segundo harmônico e a sua eficiência de conversão

Este efeito se torna bastante útil na geração de luz em comprimentos de onda diferentes. A eficiência da conversão da intensidade da luz fundamental para o segundo harmônico está ligada a diversos fatores, como o tamanho do cristal, estrutura cristalina, propriedade de casamento de fase, entre outros. No entanto, uma característica crucial é que as velocidades de fase das ondas geradas e os índices de refração do cristal estejam em fase. Isso significa que tanto a onda fundamental quanto a onda do segundo harmônico devem se agregar coerentemente, permitindo o casamento de fase (*phase matching*), conforme descrito na equação 2.33 (BOYD; GAETA; GIESE, 2008):

$$2k_{\omega} = k_{2\omega}, \quad (2.33)$$

em que k_{ω} representa o módulo do vetor de onda do laser fundamental e $k_{2\omega}$ representa o módulo do vetor de onda do segundo harmônico.

A eficiência para GSH depende da intensidade do feixe fundamental, a qual depende quadraticamente do campo elétrico, como revela a equação 2.34

$$I(\omega) = \frac{1}{2} \epsilon_0 n_{\omega} c |\mathbf{E}(\omega)|^2 \quad (2.34)$$

onde n_{ω} é o índice de refração na frequência ω e c é a velocidade da luz. A intensidade do segundo harmônico $I_{2\omega}$ depende da intensidade do feixe fundamental $I(\omega)$ e da distância L percorrida pela luz no cristal, como mostra a equação 2.35:

$$I_{(2\omega, L)} = \frac{(\omega \chi^{(2)} I_{\omega})^2 \sin^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right) L^2}{2 \epsilon_0 c^3 n_{\omega}^2 n_{2\omega} \left(\frac{\Delta k L}{2} \right)} \quad (2.35)$$

no qual Δk representa a diferença na constante de propagação das ondas, e para que o valor seja máximo, é necessário que $\Delta k = 0$ (condição em que o casamento de fase é satisfeito). Portanto, a equação 2.35 é reescrita como na forma 2.36:

$$I_{2\omega}^{\max} = \frac{(\omega \chi^{(2)} I_{\omega})^2 L^2}{2 \epsilon_0 c^3 n_{\omega}^2 n_{2\omega}}. \quad (2.36)$$

A equação 2.36 evidencia as características da GSH, mostrando a dependência quadrática entre as intensidades. A definição de eficiência de conversão é dada pela razão entre as intensidades, ou seja, a intensidade da onda do segundo harmônico dividida pela intensidade da onda fundamental, como na equação 2.37:

$$\eta = \frac{I_{2\omega}}{I_{\omega}}. \quad (2.37)$$

Como já mencionado anteriormente, essa eficiência é maximizada apenas quando $\Delta k = 0$. Essa condição é satisfeita quando há casamento de fase, conforme equação 2.38.

$$\Delta k = |k_{2\omega} - 2k_{\omega}| = \frac{2\omega}{c} (n_{2\omega} - n_{\omega}) = 0. \quad (2.38)$$

É comum explorar a birrefringência de cristais para alcançar o casamento de fase (LIU et al., 2016). Quando a condição de casamento de fase não é atendida ($\Delta k \neq 0$), a diferença de fase entre as ondas fundamental e de segundo harmônico se acumula à medida que se propagam pelo meio não linear, resultando em uma interferência destrutiva parcial ou total. Isso limita a eficiência da geração de segundo harmônico, pois a intensidade da onda de segundo harmônico gerada ao longo do meio pode oscilar em vez de crescer continuamente. Para esses casos a eficiência da GSH é máxima próximo ao comprimento de coerência $L_c = \frac{2\pi}{\Delta k}$, após o qual a eficiência diminui devido à falta de correspondência de fase.

2.4 NÃO LINEARIDADE ÓPTICA EM COMPOSTOS ORGÂNICOS

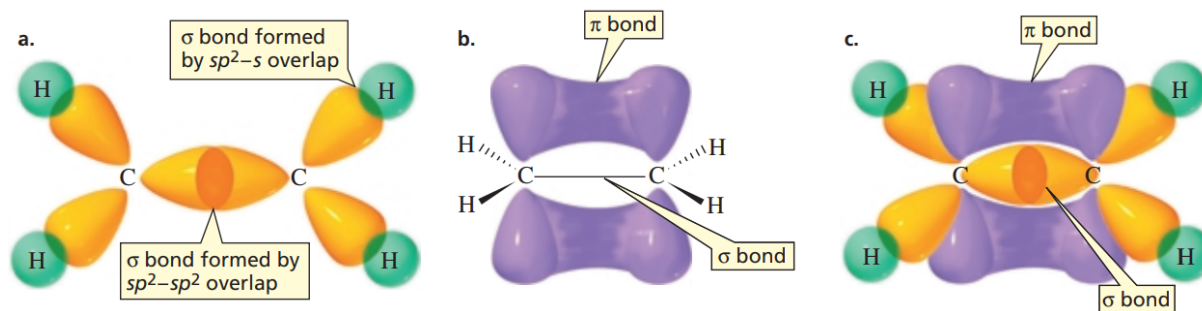
Os compostos orgânicos são compostos constituídos principalmente de carbono e hidrogênio. Devido às suas características, o carbono é essencial na composição desses compostos, possuindo número atômico 6, com 6 prótons e 6 elétrons distribuídos em duas camadas eletrônicas: a primeira com 2 elétrons e a segunda, de valência, com 4 elétrons. Essa configuração eletrônica ($1s^2 2s^2 2p^2$) permite ao carbono formar até quatro ligações covalentes com outros átomos, o que possibilita a formação de uma enorme variedade de compostos. O carbono pode formar diferentes tipos de ligações e estruturas devido à hibridização, que é a combinação de seus orbitais $2s$ e $2p$. Existem três principais tipos de hibridizações: o sp^3 , que ocorre quando um átomo de carbono forma quatro ligações simples, todas do tipo σ ; o sp^2 , que ocorre quando um átomo de carbono forma uma ligação dupla e duas simples, formando ligações σ e π ; e o sp , que ocorre quando um átomo de carbono forma duas ligações duplas ou uma tripla e uma simples, podendo fazer ligações σ e π (BRUICE, 2017).

A ligação σ é o tipo mais forte e comum de ligação covalente, caracterizando-se pela sobreposição frontal de orbitais atômicos. Esta sobreposição pode ocorrer entre dois orbitais s , como na ligação H-H; entre um orbital s e um orbital p , como na ligação H-C; ou entre

dois orbitais p , como na ligação C-C. As ligações σ permitem a rotação livre das moléculas em torno do eixo da ligação e são geralmente mais fortes devido à maior interpenetração frontal. Por outro lado, a ligação π é um tipo de ligação covalente que resulta da sobreposição lateral de orbitais. As ligações π ocorrem junto com uma ligação σ em ligações duplas e triplas. A sobreposição lateral dos orbitais ocorre acima e abaixo do eixo que conecta os núcleos dos átomos ligados, restringindo a rotação em torno da ligação, pois a rotação destruiria a sobreposição lateral, quebrando a ligação. As ligações π são mais fracas que as ligações σ devido à menor extensão da sobreposição lateral. Estas ligações são responsáveis pelos elétrons deslocalizados, pois a sobreposição lateral permite que os elétrons interajam entre si. Para uma melhor visualização e entendimento desses tipos de ligações, a Figura 3 mostra a estrutura molecular de um composto orgânico. (BRUICE, 2017).

As ligações σ e π desempenham papéis complementares na determinação da estrutura e reatividade das moléculas. Enquanto as ligações σ formam a base estrutural das moléculas, as ligações π adicionam complexidade, influenciando a estabilidade, a polaridade e a geometria molecular. A combinação de ligações σ e π nas moléculas orgânicas influencia diretamente sua reatividade físico-química e os mecanismos das reações.

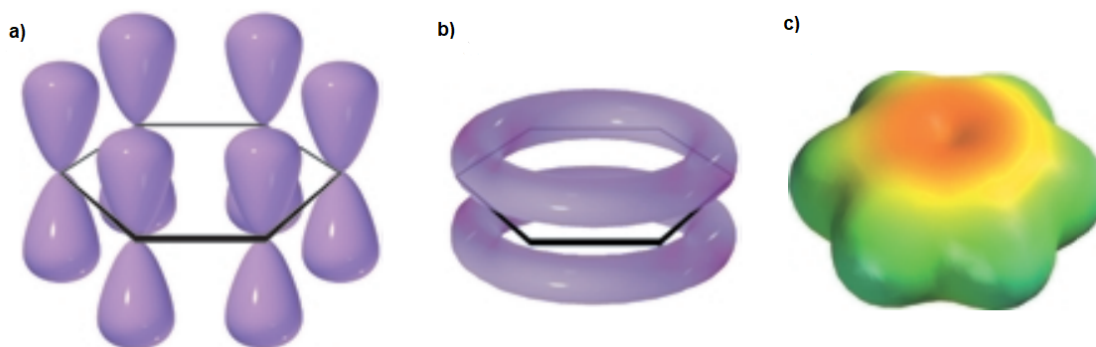
Figura 3 – a) Ligações σ . b) Em roxo as ligações π . c) Densidade eletrônica.



Fonte: (BRUICE, 2017).

Como mencionado, as ligações π são responsáveis pela deslocalização eletrônica, tornando seus elétrons mais livres, o que potencializa sua polarização e consequentemente sua não linearidade. Estruturas como o benzeno, composto apenas por carbono e hidrogênio, com ligações duplas e simples conjugadas, são constituídas por uma grande nuvem eletrônica, como mostrado na Figura 4.

Figura 4 – a) orbitais p orientados perpendicularmente, b) as nuvens eletrônicas acima e abaixo do plano da molécula e c) mapa de potencial eletrostático.

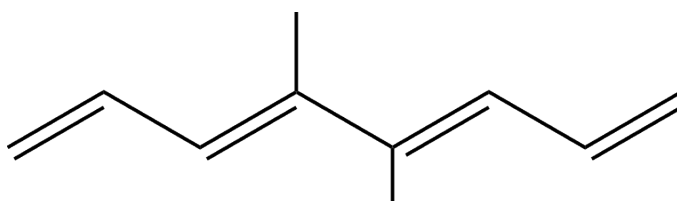


Fonte: adaptado (BRUICE, 2017).

Portanto, materiais orgânicos com alta densidade eletrônica despertam grande interesse na pesquisa. Isso se deve ao baixo custo e facilidade de síntese, além da estabilidade química e flexibilidade para alterar a estrutura molecular (GU et al., 2016; KANIS; RATNER; MARKS, 1994). Suas propriedades apresentam indicativos fortes para aplicações ONLs, quando são adequadamente exploradas. Essas respostas são principalmente atribuídas às ligações π , as quais, quando interagem com campos elétricos intensos como os de lasers, deslocam a nuvem eletrônica, provocando fenômenos ONLs. Quanto maior o deslocamento eletrônico, maior a resposta ONL.

Moléculas que alternam entre ligações simples e duplas são conhecidas como estruturas conjugadas (Figura 5). Essa configuração potencializa o deslocamento eletrônico, de modo que quanto maior a cadeia conjugada, maior tende a ser sua não linearidade. No entanto, moléculas conjugadas muito longas apresentam limitações, como redução da estabilidade mecânica, diminuição da estabilidade térmica e perda de estabilidade fotoquímica, o que limita sua utilização em aplicações práticas (CHEMLA, 2012; GU et al., 2016).

Figura 5 – Esquema de uma estrutura cíclica.

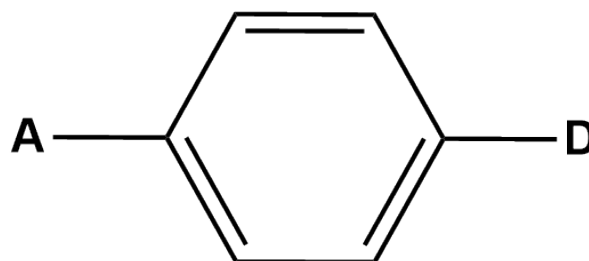


Fonte: autor.

Outros fatores também influenciam a não linearidade. Um desses fatores foi relatado em 1970, quando *Davydov et al.* (DAVYDOV et al., 1970) mostraram que compostos orgânicos dispostos de grupos doadores (D) e aceptores (A) de elétrons em sua estrutura, conectados

por um anel de benzeno, chamados de sistemas "push-pull", apresentam a possibilidade transferência de cargas, resultando em uma diferença de polaridade entre os estados fundamental e excitado, de modo que exibem altas eficiências de GSH. Essa configuração de uma cadeia conjugada, com a combinação de grupos doadores e aceptores de elétrons em suas extremidades (D- π -A), como mostrado na Figura 6, tornou-se de grande interesse para a síntese de novos materiais orgânicos ONLs. Esses materiais exibem uma distribuição de carga molecular deslocalizada, mesmo na ausência de um campo elétrico incidente, o que permite um deslocamento assimétrico das cargas. Assim, sua nuvem eletrônica tende a exibir maior polarização e, conseqüentemente, maiores valores de hiperpolarizabilidade.

Figura 6 – Esquema ilustrativo de um sistema "push-pull", composto por um núcleo central que seria a estrutura conjugada e em suas extremidades grupos doadores e aceptores de elétrons.



Fonte: autor.

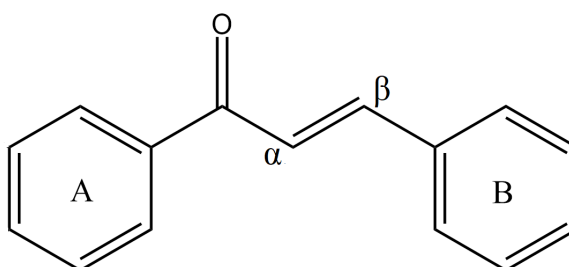
Entretanto, existem exceções, e foram apresentados estudos em que essa adição de grupos causou a diminuição do sinal óptico não linear. A causa dessa diminuição certamente se deve às interações dos novos substituintes, que podem causar torções em sua estrutura molecular, interferindo na deslocalização eletrônica (BREDAS et al., 1994).

Existe uma intensa busca por novos MOs ativos em ONL, pois são promissores para possíveis aplicações em dispositivos fotônicos e optoeletrônicos (CLARK; LANZANI, 2010; MAIDUR et al., 2017; WU et al., 2014). Para tal, a engenharia molecular considera fatores importantes para a não linearidade e procura agregá-los para um aprimoramento molecular e provável melhoria na aplicabilidade. Tais fatores são: adição de grupos doadores (D) e aceptores (A) de elétrons, planaridade estrutural, transparência óptica, estrutura cristalina não-centrossimétrica e elevada deslocalização eletrônica. Nesse sentido, MOs do tipo chalconas (TAN et al., 2016), oxazóis (ABEGÃO et al., 2018), dibenzalacetona (SANTOS et al., 2019), dibenzoilmetano (DWIVEDI et al., 2013) e benzofenona (PRASAD; MUTHU; SANTHAMMA, 2017) são materiais de interesse para ONL. As chalconas, por exemplo, apresentam uma carbonila ligada a dois anéis aromáticos, os quais possibilitam inserir grupos D e A em suas extremidades, potencializando suas respostas não lineares.

2.5 CHALCONAS

As chalconas levam esse nome derivado do grego *chalcos*, que significa bronze (SAHU et al., 2012). A estrutura base, referida na Figura 7, possui a nomenclatura 1,3-diarilprop-2-en-1-ona. Elas são comumente classificadas como cetonas α,β -insaturada. Em uma extremidade, ligada à carbonila, contém o anel aromático A, enquanto que na outra extremidade, ligada à ligação dupla, contém o anel aromático B. As chalconas pertencem ao grupo dos flavonoides de cadeia aberta, presentes em compostos naturais (DHAR, 1981).

Figura 7 – Estrutura correspondente a chalcona base.



Fonte: autor.

Estes compostos são responsáveis pela pigmentação das flores, produzindo coloração amarela ou vermelha nas pétalas, e podem ser encontrados também em caules, raízes, folhas, frutos e sementes (SANTANA et al., 2015; HARBORNE, 1966). Possuem uma ampla gama de aplicações, especialmente em áreas da química e biologia. Por exemplo, estudos indicam que podem ser utilizados para combater o vírus SARS-CoV-2 (COVID-19) (PRASANSUKLAB et al., 2021; SHAHID; CHOWDHURY; KASHEM, 2020; SINHA et al., 2021), além de terem potencial anti-inflamatório, antifúngico, antibacteriano, antimalárico, antitumoral e antioxidante (PANCHAL; KUNJADIA; PATEL, 2011; ZERAIK et al., 2012; BUKHARI et al., 2013), além de aplicações em protetores solares (JUMINA et al., 2019).

Essa vasta aplicabilidade das chalconas se deve à variedade de derivados, nos quais os substituintes podem ser inseridos em seus anéis aromáticos, de modo que suas propriedades variam de acordo com o substituinte adicionado. A presença da ligação dupla em conjugação com o grupo carbonila também é responsável pelas inúmeras atividades biológicas (SINGH; ANAND; KUMAR, 2014). Esses compostos, presentes na natureza, podem ser sintetizados em laboratório por diversas metodologias, como reações catalíticas (acoplamento de Heck, Sonogashira e Suzuki-Miyaura), reação de Friedel-Crafts, reações de condensação aldólica cruzada (condensação de Claisen-Schmidt) (MAHAPATRA; BHARTI; ASATI, 2015).

Fatores como baixo custo e facilidade de síntese, versatilidade, possibilidade de inserção de grupos doadores e aceptores de elétrons e forte absorção na região ultravioleta fazem das chalconas compostos promissores para a ONL. Devido a essas características, as chalconas podem ser aplicadas em dispositivos fotônicos, oferecendo potencial para o desenvolvimento de novas tecnologias em telecomunicações, processamento de informações e outras áreas relacionadas (SAROJINI et al., 2006; RAVINDRA et al., 2007).

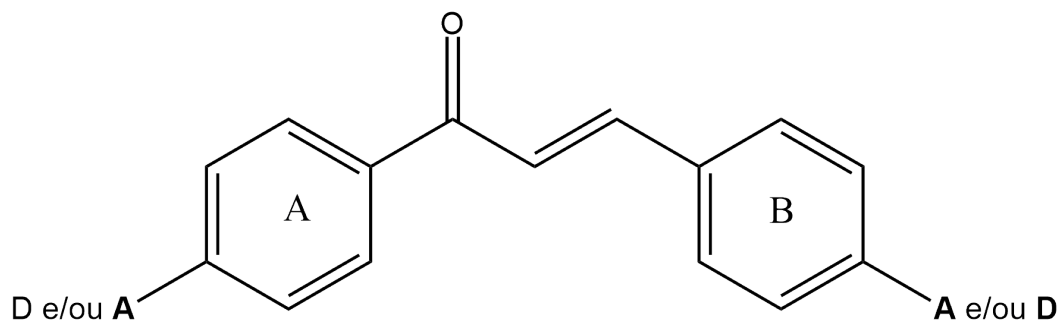
2.5.1 Propriedades ópticas não lineares em chalconas e derivados

Atualmente, as chalconas são alvo de muita pesquisa devido às suas propriedades ONLs promissoras que estão associadas às suas características estruturais e eletrônicas. Primeiramente, elas possuem uma estrutura conjugada com uma cadeia ligada a dois anéis aromáticos, facilitando a deslocalização dos elétrons ao longo da molécula. Além disso, a versatilidade de substituição das chalconas permite a fácil inserção de diferentes grupos substituintes nos anéis aromáticos, possibilitando a modulação das propriedades ONLs conforme necessidades específicas. Outro fator importante é o baixo custo e a facilidade de síntese, já que podem ser sintetizadas de maneira relativamente simples e econômica. (EKBOTE et al., 2017; ABEGÃO et al., 2020)

As chalconas também apresentam forte absorção na região ultravioleta, o que contribui para a eficácia em processos que dependem da interação com a luz nessa faixa de frequência. Além disso, possuem um alto limiar de dano, não alterando suas propriedades físico-químicas facilmente, e boa capacidade de formar cristais, essencial para maximizar a eficiência das interações ópticas não lineares. Por esses motivos, as chalconas são consideradas ótimos materiais para várias aplicações baseadas em suas respostas ONLs. (RAMKUMAR et al., 2013; ZHAO et al., 2000)

Os sistemas "push-pull" nesses compostos geralmente utilizam a posição *para* dos anéis aromáticos para a inserção de grupos doadores e aceptores, como mostra a Figura 8. Essa posição pode ter uma maior atividade, pois permite que os elétrons deslocalizados percorram uma distância maior. No entanto, também podem haver substituintes em outras posições. Alguns grupos bastante utilizados são hidroxila (OH), metila (CH_3) e metoxila (OCH_3) (TEJKIRAN et al., 2016; ZHAO et al., 2000).

Figura 8 – Sistema "push-pull" da chalcona.



Fonte: autor.

Zhao e colaboradores reportaram essas características (ZHAO et al., 2000). Eles utilizaram o sistema "push-pull" ilustrado na Figura 8 e investigaram teoricamente e experimentalmente as propriedades ópticas não lineares de segunda ordem, incluindo a geração de segundo harmônico e a primeira hiperpolarizabilidade, em chalconas com diferentes grupos. Outro estudo, conduzido por *Abegão et al.* (ABEGÃO et al., 2016), também utilizou esse sistema e mostrou que a inserção de grupos doadores altera significativamente as não linearidades ópticas dessas moléculas. Portanto, os derivados de chalconas são excelentes candidatos para materiais não lineares, sendo amplamente reportados na literatura (ABEGÃO et al., 2016; ARAÚJO et al., 2020; MAIDUR et al., 2017; INDIRA; KARAT; SAROJINI, 2002; PRABHU et al., 2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

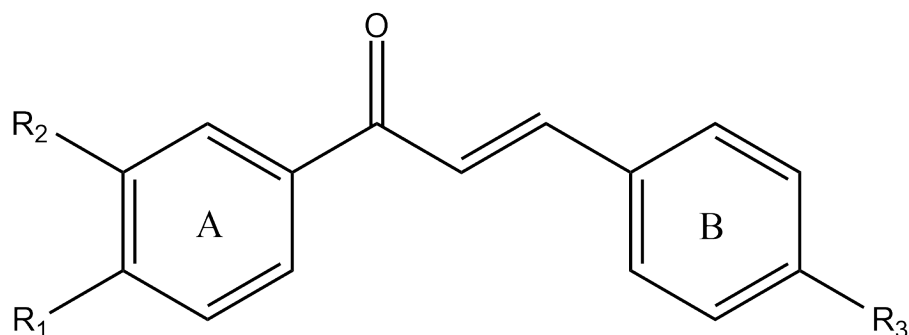
Neste capítulo, serão apresentados os compostos orgânicos derivados de chalcona investigados e as metodologias teóricas e experimentais utilizadas no presente estudo. Os compostos aqui estudados foram sintetizados pelo Laboratório de Pesquisa de Produtos Naturais, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe. As suas geometrias moleculares e polarizações elétricas foram investigadas utilizando-se métodos de química computacionais. Experimentalmente, caracterizamos a absorção óptica na região do UV-Visível destes compostos em solução e a eficiência de geração de segundo harmônico de amostras cristalinas na forma de pó.

3.1 DERIVADOS DE CHALCONAS INVESTIGADOS

Devido às suas características estruturais, como a cadeia conjugada e o anel aromático, a chalcona apresenta vantagens quando comparada a outros compostos. A busca por derivados de chalconas que potencializem suas propriedades eletrônicas tem se tornado recorrente e atual. Com a utilização do sistema "push-pull", esses compostos são ainda mais potencializados. Por isso, o desenvolvimento de novos materiais é crucial para melhorias em suas respostas ópticas não lineares.

As chalconas derivadas utilizadas neste trabalho foram seis, todas contendo bromo em seu anel aromático *A*, variando apenas sua posição no anel *A* entre *para* e *meta*. Os grupos inseridos no anel aromático *B* foram o metil (CH_3), o metoxi (OCH_3) e a dimetilamina ($N(CH_3)_2$), todos na posição *para* do anel *B*. Para facilitar o entendimento e a visualização estrutural, a Figura 9 mostra sua estrutura e, em seguida, a Tabela 2 contém sua nomenclatura. Para tornar mais didática a apresentação, adotaremos uma nomenclatura própria que será utilizada ao longo deste trabalho.

Figura 9 – Estrutura das chalconas



Fonte: autor.

Tabela 2 – Nomenclatura adotada para o trabalho.

R_1	R_2	R_3	Nomenclatura adotada	Nomenclatura
Br	H	CH_3	<i>Br – para – CH_3</i>	(E)-1-(4-bromofenil)-3-(p-tolil)prop-2-en-1-ona
H	Br	CH_3	<i>Br – meta – CH_3</i>	(E)-1-(3-bromofenil)-3-(p-tolil)prop-2-en-1-ona
Br	H	OCH_3	<i>Br – para – OCH_3</i>	(E)-1-(4-bromofenil)-3-(4-metoxifenil)prop-2-en-1-ona
H	Br	OCH_3	<i>Br – meta – OCH_3</i>	(E)-1-(3-bromofenil)-3-(4-metoxifenil)prop-2-en-1-ona
Br	H	$N(CH_3)_2$	<i>Br – para – $N(CH_3)_2$</i>	(E)-1-(4-bromofenil)-3-(4-(dimetilamino)fenil)prop-2-en-1-ona
H	Br	$N(CH_3)_2$	<i>Br – meta – $N(CH_3)_2$</i>	(E)-1-(3-bromofenil)-3-(4-(dimetilamino)fenil)prop-2-en-1-ona

Fonte: autor.

3.1.1 Síntese

Todos os compostos foram sintetizados por condensação aldólica Claisen-Schmidt utilizando-se o seguinte método: em um Erlenmeyer (250,0 mL), adicionou-se água destilada (10,0 mL) e etanol (12,0 mL). O sistema foi mantido em banho de gelo em uma placa sob agitação magnética. Posteriormente, acrescentou-se o hidróxido de sódio (1,0 g) e observou-se até que toda a base fosse dissolvida. Em seguida, adicionou-se a cetona (2,8 mmol) e o aldeído (2,8 mmol). A mistura reacional foi removida do banho de gelo e a agitação magnética foi mantida por, aproximadamente, 3 horas. As reações foram acompanhadas por Cromatografia em Camada Delgada Analítica (CCDA). O produto reacional foi resfriado por 24 horas e filtrado a vácuo, lavando com porções de água destilada gelada. Por fim, as chalconas foram purificadas por recristali-

zação, utilizando hexano ($Br - para - OCH_3$, $Br - meta - OCH_3$, $Br - para - N(CH_3)_2$, $Br - meta - N(CH_3)_2$) e isopropanol ($Br - para - CH_3$, $Br - meta - CH_3$) à quente.

Os aldeídos utilizados foram p-tolualdeído para $Br - para - CH_3$ e $Br - meta - CH_3$; anisaldeído para $Br - para - OCH_3$ e $Br - meta - OCH_3$; e 4-dimetilaminobenzaldeído para $Br - para - N(CH_3)_2$ e $Br - meta - N(CH_3)_2$ (ver tabela 3). As cetonas utilizadas foram 4-bromoacetofenona para os compostos $Br - para - CH_3$, $Br - para - OCH_3$ e $Br - para - N(CH_3)_2$; e 3-bromoacetofenona para $Br - meta - CH_3$, $Br - meta - OCH_3$ e $Br - meta - N(CH_3)_2$ (ver tabela 3). Todos os reagentes usados para a síntese dos derivados de chalconas foram de grau analítico e usados sem purificação adicional.

Tabela 3 – Reagentes utilizados nas sínteses e seus respectivos produtos.

Aldeído	Cetona	Produto
p-tolualdeído	4-bromoacetofenona	$Br - para - CH_3$
p-tolualdeído	3-bromoacetofenona	$Br - meta - CH_3$
anisaldeído	4-bromoacetofenona	$Br - para - OCH_3$
anisaldeído	3-bromoacetofenona	$Br - meta - OCH_3$
4-dimetilaminobenzaldeído	4-bromoacetofenona	$Br - para - N(CH_3)_2$
4-dimetilaminobenzaldeído	3-bromoacetofenona	$Br - meta - N(CH_3)_2$

Fonte: autor.

3.2 ABORDAGEM COMPUTACIONAL

Atualmente existem diferentes métodos teóricos computacionais que auxiliam na previsão de comportamentos físico-químicos, estruturais moleculares, eletrônicos etc., de compostos orgânicos. Os mais precisos são aqueles baseados em primeiros princípios, ou métodos *ab initio*. Nestes, as propriedades físicas da molécula são obtidas a partir de sua descrição quântica, calculando-se todas as integrais. Por este motivo, demanda um custo computacional alto, tornando-se inviável sua aplicação para sistemas moleculares grandes. Alternativamente, existe o método Funcional de Densidade ou DFT (*Density Functional Theory*), atualmente bastante utilizado no âmbito acadêmico, no qual se utiliza da densidade eletrônica para descrever o sistema. Porém é um método menos preciso em comparação ao *ab initio* (RAMACHANDRAN; DEEPA; NAMBOORI, 2008). Entretanto, neste trabalho, optamos por utilizar um método semi-empírico (SE). Neste tipo de metodologia, utilizam-se integrais parametrizadas, aproximações e parâmetros empíricos com base em dados experimentais. Ainda que seja menos preciso, exibe

resultados satisfatórios, com um baixo custo computacional, sendo, portanto, uma alternativa viável para a modelagem de compostos orgânicos e sistemas multieletrônicos (RAMACHANDRAN; DEEPA; NAMBOORI, 2008; STEWART, 2013). Para isso, utilizamos o programa MOPAC.

3.2.1 MOPAC

O programa MOPAC (Molecular Orbital PACKage) é amplamente utilizado por pesquisadores em química computacional para um melhor entendimento das estruturas moleculares, suas propriedades e reações químicas. Baseado em cálculos semiempíricos de química quântica, o MOPAC é uma ferramenta versátil e eficiente para o estudo de moléculas multieletrônicas, oferecendo um baixo custo computacional (STEWART, 2007).

O software é fundamentado na aproximação NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap), que permite simplificar os cálculos quânticos sem perder a precisão necessária para a maioria das aplicações práticas. Entre os métodos semiempíricos implementados no MOPAC, estão o MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap), que foi um dos primeiros métodos desenvolvidos para reduzir a complexidade dos cálculos quânticos; o AM1 (Austin Model 1), que melhora a precisão em comparação com métodos anteriores como o MNDO; o PM3 (Parametric Method 3), que ajusta os parâmetros do AM1 para maior precisão em um amplo conjunto de moléculas; o RM1 (Recife Model 1), uma variação do PM3 otimizada para propriedades específicas de moléculas orgânicas; o PM6 (Parametric Method 6), que inclui uma parametrização mais abrangente, oferecendo melhor precisão para um maior número de elementos da tabela periódica; e o PM7 (Parametric Method 7), a versão mais recente e adotada neste trabalho, que incorpora melhorias adicionais para aumentar a precisão e a aplicabilidade do método semi-empírico (STEWART, 2013; STEWART, 2007).

O MOPAC é um programa gratuito, com download disponível em <http://openmopac.net/>, que possibilita o uso em computadores domésticos, com instalações disponíveis para Windows, MAC e Linux. A sua versão mais recente, o MOPAC 2016, apresenta métodos aprimorados para simulações de grandes biomoléculas, permitindo estimativas precisas de propriedades eletrônicas como momento de dipolo, polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade.

3.2.2 Método PM7

Assim como outros métodos semiempíricos, o método PM7 utiliza uma combinação de princípios teóricos *ab initio* e parâmetros ajustados utilizando dados experimentais de referência, a fim de obter resultados precisos e computacionalmente eficientes. Esse método é projetado para lidar com uma vasta gama de materiais, incluindo compostos orgânicos, inorgânicos e bioquímicos.

O PM7 tem sido amplamente utilizado em uma variedade de aplicações em diversas áreas, desde a química computacional até a bioquímica e a engenharia de materiais. Ele apresenta um bom desempenho para propriedades eletrônicas, sendo projetado como uma melhoria do método PM6 (STEWART, 2013). Em comparação ao PM6, o PM7 apresenta uma média de erros 10% menor em compostos orgânicos, em grandes orgânicos e sólidos, mostram reduções significativas nos erros (STEWART, 2007).

Devido ao seu baixo custo computacional, o PM7 é adequado para grandes sistemas complexos, nos quais a utilização de métodos *ab initio* seria inviável e computacionalmente mais cara. Isso permite a realização de cálculos das propriedades eletrônicas, como as presentes neste trabalho. Assim, utilizamos este método para simular seis moléculas derivadas de chalconas contendo bromo, obtendo uma geometria otimizada, seu momento de dipolo e primeira hiperpolarizabilidade, tanto estática quanto dinâmica.

3.2.3 Detalhes Computacionais

Para os compostos investigados, utilizamos o mesmo procedimento computacional descrito a seguir. Inicialmente usamos o software Chemdraw (SOFT, 2001) para o fazer o seu desenho molecular. Após esse procedimento, utilizamos o software Avogadro (HANWELL et al., 2012) para realizamos a visualização da estrutura e a pré-otimização espacial. Com isso, geramos um arquivo de entrada (INPUT) para o programa MOPAC 2016. Por fim, fazemos a otimização geométrica da molécula e realizamos os cálculos de suas propriedades elétricas com o programa MOPAC 2016, utilizando o método PM7 (STEWART, 2007).

Nos cálculos realizados pelo programa MOPAC 2016 foi considerada apenas uma única molécula no vácuo. Utilizamos a palavra-chave POLAR(E=(0,0)) eV para realizar os cálculos de momento de dipolo e primeira hiperpolarizabilidade estática (β_0) com frequência estática igual a 0 eV. Para primeira hiperpolarizabilidade dinâmica (β_{1064}) a palavra-chave foi PO-

LAR($E=(1,16526)$) eV, que considera a frequência dinâmica de excitação do laser utilizado em laboratório, o que corresponde a um comprimento de onda de 1064 nm.

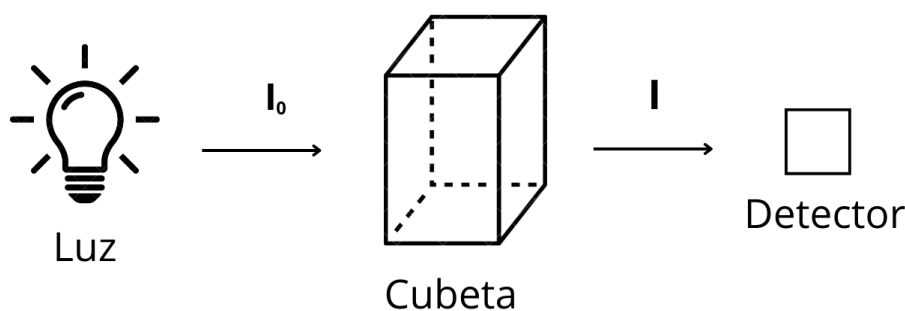
3.3 ABSORÇÃO ÓPTICA LINEAR

Para um bom entendimento das propriedades ópticas, a caracterização da absorção óptica linear é de crucial importância. Todo material, em princípio, tem a capacidade de absorver luz em comprimentos de onda característicos. O processo consiste na transferência de parte da radiação eletromagnética para a molécula, cuja energia é absorvida, excitando assim o composto do estado de menor energia para estados de energia superior.

Em compostos orgânicos, essa absorção se deve às transições eletrônicas. O estado fundamental é denominado de HOMO (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia) e o estado excitado é denominado de LUMO (Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia). Essas transições ocorrem devido aos orbitais do tipo σ , n e π para os orbitais σ^* , π^* (BRUICE, 2006).

Esta técnica consiste em medir a intensidade da luz irradiada inicialmente e a intensidade da luz transmitida após passar pela amostra, observando assim quanto de luz foi absorvida. Dessa maneira, utiliza-se um aparato experimental simples: a lâmpada irradia com intensidade inicial I_0 em um comprimento de onda específico, que passa pela cubeta, de comprimento l , contendo a solução da amostra. Após a luz passar pela cubeta, o detector mede a intensidade I da luz transmitida, como mostra o esquema ilustrativo da Figura 10.

Figura 10 – Esquema ilustrativo da técnica de absorção linear



Fonte: autor.

Por definição, a transmitância da solução é dada pela seguinte equação:

$$T = \frac{I_0}{I}. \quad (3.1)$$

A absorvância A está diretamente relacionada à transmitância de forma logarítmica. Quando a transmitância aumenta, a absorvância diminui, de tal forma que:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T. \quad (3.2)$$

E pela Lei de Beer-Lambert (SWINEHART, 1962), temos a relação entre a absorvância, o caminho óptico l , a concentração da solução c e a absorvidade molar ϵ dada por:

$$A = \epsilon cl. \quad (3.3)$$

As medidas de absorção foram feitas para todos os compostos em solução, diluídos no solvente orgânico dimetilsulfóxido (DMSO). Foram usadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm. O espectrofotômetro comercial usado foi o Agilent Technologies modelo Cary 100, situado no Núcleo de Petróleo e Gás da Universidade Federal de Sergipe (NUPEG-UFS), no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT). Os espectros de absorção foram adquiridos no intervalo de comprimentos onda entre 200 nm e 800 nm.

3.4 MÉTODO DO PÓ DE KURTZ-PERRY

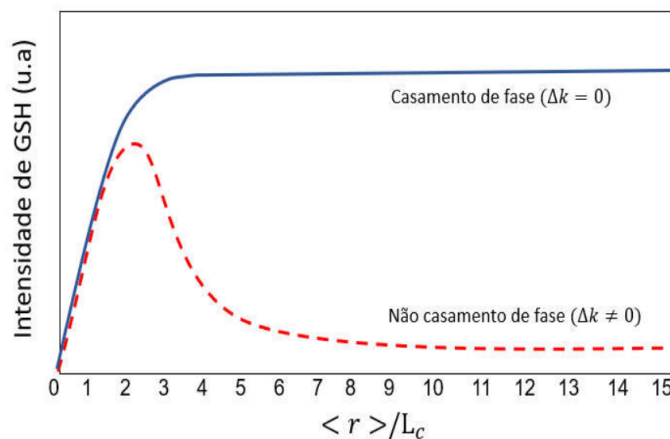
Análises ópticas não lineares de materiais cristalinos nem sempre são tarefas fáceis, dependendo de muitos fatores. Comumente, para a caracterização ONL, faz-se necessário o uso de um monocristal grande, de alta qualidade óptica e boa constante dielétrica, dificultando e encarecendo o processo, uma vez que, devido a obtenção de cristais nessas condições se torna difícil.

Contudo, em meados de 1968, em New Jersey, os cientistas S. K. Kurtz e T. T. Perry implementaram uma nova técnica para a caracterização rápida de geração de segundo harmônico (GSH) em amostras policristalinas na forma de pó. Esta técnica é conhecida atualmente como método do pó de Kurtz-Perry (KURTZ; PERRY, 1968). Bastante usual atualmente, o método baseia-se na medida da eficiência de GSH da amostra em comparação a uma amostra de referência, como por exemplo o quartzo ou fosfato de potássio dihidrogenado (KDP) (ARAÚJO et al., 2020; SIMON et al., 2015; MENEZES; JAYARAMA; NG, 2015).

Importante mencionar que as amostras de pó são constituídas por inúmeros cristais pequenos, orientados de maneira aleatória. Isso faz com que a intensidade total da GSH seja a soma das contribuições de cada grão. Portanto, o tamanho das partículas é crucial para o en-

tendimento do efeito não linear observado (KURTZ; PERRY, 1968). De fato, o comportamento do sinal de GSH no método de pó em função do tamanho das partículas pode fornecer uma informação adicional sobre o material analisado, permitindo sua classificação em duas categorias: cristais que admitem casamento de fase e cristais que não admitem casamento de fase, como mostra a Figura 11. Ela apresenta o comportamento da intensidade da GSH observada em função do tamanho das partículas de pó para materiais das duas categorias citadas acima. Quando o material admite o casamento de fase, o sinal de GSH cresce à medida que o raio médio da partícula cresce, até se estabilizar. Por outro lado, quando o material não admite casamento de fase, a intensidade atinge um pico quando o tamanho médio das partículas é igual ao comprimento de coerência (L_c , definido como a distância percorrida no cristal para o qual ambas as ondas estão em fase) e depois diminui até atingir um valor médio constante.

Figura 11 – Evolução esquemática da intensidade da GSH com o tamanho do cristal para materiais que permitem ou não casamento de fase.



Fonte: (ARAÚJO, 2021).

Além do tamanho, o sinal de GSH no método de pó depende do número de partículas iluminadas e do arranjo experimental. Por este motivo, as medidas com o material investigado e a amostra de referência precisam ser realizadas em condições experimentais idealmente idênticas para que a comparação seja realizada corretamente.

Se por um lado o método de pó permite uma análise rápida e simples de ser realizada experimentalmente, por outro lado, ela fornece apenas o comportamento médio do conjunto de partículas do meio analisado em relação ao material de referência. Por isso, os valores dos coeficientes ópticos não lineares de segunda ordem (d_{eff}) e do comprimento de coerência nem sempre podem ser obtidos com precisão usando esta técnica (KURTZ; PERRY, 1968; SIMON et al., 2015). Porém, podemos determinar através desta técnica a existência ou não de casamento

de fase para efeitos de GSH no material analisado (KURTZ; PERRY, 1968).

3.4.1 Eficiência de GSH

O método do pó de Kurtz-Perry para o cálculo da eficiência de GSH é dado pela razão entre a intensidade de luz emitida pela amostra e a intensidade de luz emitida pela amostra de referência, como podemos ver a seguir:

$$\eta = \frac{I_{2\omega}(\text{amostra})}{I_{2\omega}(\text{referência})}. \quad (3.4)$$

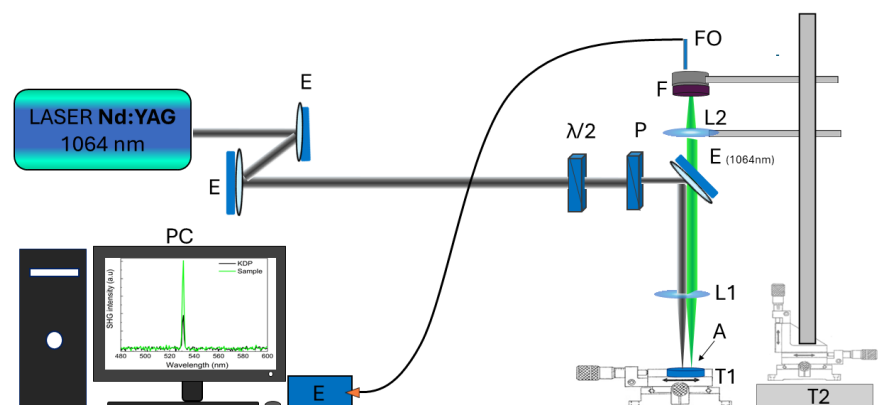
Para realizar essa razão entre as intensidades, devemos considerar que todas as propriedades são as mesmas nas duas amostras. Deve-se tomar cuidado devido à dependência de muitos critérios, como: intensidade do laser de excitação, tamanho médio das partículas ($\langle r \rangle$), espessura das amostras de pó, transparência óptica, arranjo molecular e estrutura cristalina.

3.4.2 Arranjo Experimental

O aparato experimental consiste em um laser emitindo no comprimento de onda de 1064 nm como fonte de excitação. Na saída do laser, dois espelhos eram posicionados para ajustar a direção do feixe. Em seguida, um conjunto composto por uma placa de meia onda e um polarizador foram utilizados para prover um controle mais preciso da potência da luz que irá incidir sobre a amostra. Após o polarizador, um espelho de 1064 nm foi colocado a 45° do plano da mesa. Abaixo do espelho, foi utilizado uma lente para focalizar o feixe no porta-amostra. O porta-amostra, feito de metal, foi posicionado paralelo à mesa, com a incidência do laser formando um ângulo de 90° com o plano da mesa.

Para a captação do sinal de 532 nm, a mesma lente utilizada para focalizar o laser colima o sinal de GSH. Esse sinal passa pelo espelho de 1064 nm e, acima do espelho, há outra lente para focalizar o feixe na fibra óptica, conectada ao espectrômetro. Antes da fibra óptica, foi posicionado um filtro para eliminar qualquer contribuição que não fosse emitida pela amostra. O esquema está ilustrado na figura 12. O laser utilizado foi um Nd: YAG, Q-Switched, com largura de pulso de 8 ns e taxa de repetição de 10 Hz. O espectrômetro utilizado foi o USB 4000 e o filtro foi o FGB 37.

Figura 12 – Aparato experimental para o método do pó de Kurtz-Perry.



Fonte: adaptada da ref. (ARAÚJO, 2021).

Utilizamos KDP em pó como amostra de referência. Para seguir os mesmos parâmetros, todas as amostras derivadas de chalconas e o KDP foram peneiradas, utilizando peneiras granulométricas de $125\ \mu\text{m}$ e $150\ \mu\text{m}$. Desta forma, foram selecionadas para os experimentos de GSH partículas cujos diâmetros estavam compreendidos dentro deste intervalo. A amostra *Br – meta – CH₃* não foi peneirada, pois não foi possível observar sinal de GSH proveniente desta. A amostra *Br – para – OCH₃* foi peneirada apenas com a peneira de $125\ \mu\text{m}$ devido às suas características físicas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados computacionais e experimentais dos seis compostos derivados de chalconas contendo bromo investigados neste trabalho. Todos os compostos foram submetidos aos mesmos procedimentos. Para a investigação computacional, as moléculas foram simuladas utilizando o programa MOPAC 2016, com o método SE PM7. Os resultados alcançados incluem a otimização geométrica, o momento de dipolo e, para as propriedades ópticas não lineares, as primeiras hiperpolarizabilidades estática e dinâmica. Os resultados experimentais incluem a caracterização óptica linear, obtida por meio dos espectros de absorção linear, e a caracterização óptica não linear, obtida através do método do pó de Kurtz-Perry, com comparação de eficiência relacionada ao KDP. Finalizaremos o capítulo com uma análise comparativa entre a estrutura molecular e suas respectivas respostas ópticas não lineares.

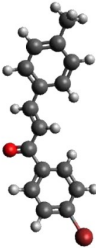
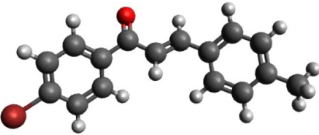
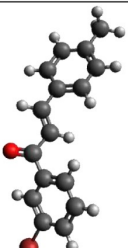
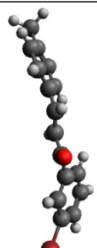
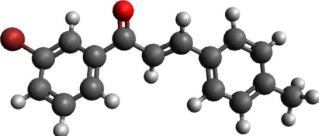
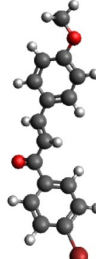
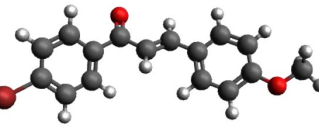
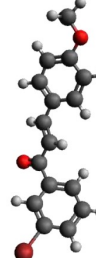
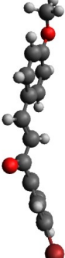
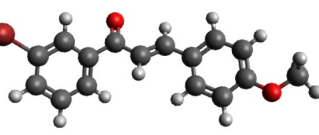
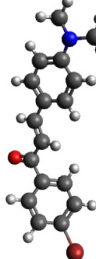
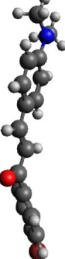
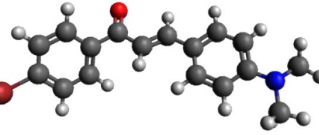
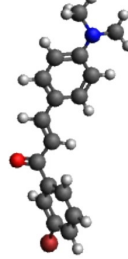
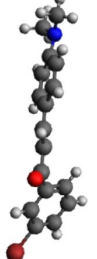
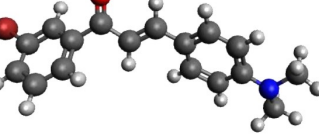
4.1 RESULTADOS COMPUTACIONAIS

4.1.1 Geometria Molecular

As geometrias moleculares foram obtidas através do programa MOPAC 2016, modeladas pelo método PM7. Na Figura 13, estão apresentados os seis compostos estudados neste trabalho. Podemos observar que os compostos contendo bromo na posição meta apresentam uma ligeira torção maior em comparação com as moléculas com bromo na posição para. É possível perceber mudanças espaciais significativas com a substituição dos grupos no anel aromático B. Nota-se que a molécula *Br – meta – N(CH₃)₂* apresentou uma maior torção do anel aromático A em relação ao anel B, devido à interação entre a carbonila e o bromo em sua posição meta, além do grupo inserido ser um forte doador de elétrons.

Entretanto, a partir da visualização estrutural, é perceptível que os compostos apresentam boa planaridade estrutural, com as moléculas *Br – para – CH₃* e *Br – para – OCH₃* mostrando as maiores planaridades. Sendo estes, indícios favoráveis para possíveis respostas ONLs.

Figura 13 – Compostos derivados de chalconas e suas respectivas estruturas moleculares.

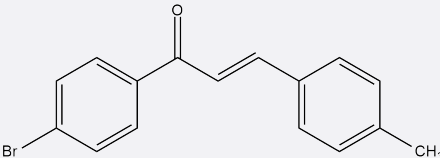
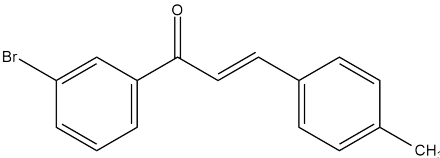
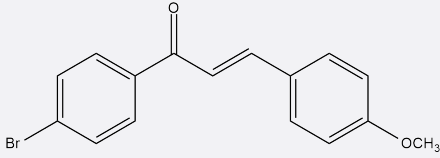
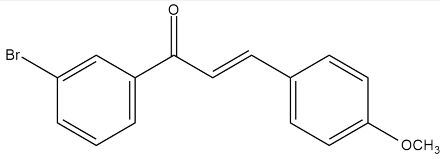
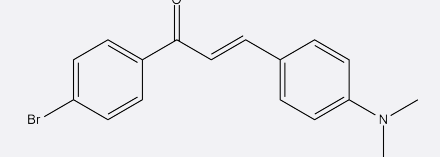
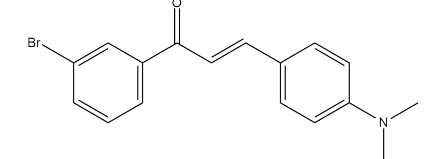
Moléculas	Visão Planar	visão lateral	visão frontal
Br-para- CH ₃			
Br-meta- CH ₃			
Br-para- OCH ₃			
Br-meta- OCH ₃			
Br-para- NC ₂ H ₆			
Br-meta- NC ₂ H ₆			

Fonte: autor.

4.1.2 Propriedades Eletrônicas

As propriedades eletrônicas foram calculadas utilizando o software MOPAC 2016, com o método semiempírico PM7. Os resultados obtidos incluem o momento de dipolo (μ_0), a primeira hiperpolarizabilidade estática (β_0) e a primeira hiperpolarizabilidade dinâmica (β_{1064}). Os resultados podem ser conferidos na Tabela 4.

Tabela 4 – Momento de dipolo total (em unidades de Debye), primeiras hiperpolarizabilidades estáticas e dinâmicas expressas em unidades de 10^{-30} esu.

Composto	Desenho molecular	$\mu(D)$	β_0	β_{1064}
<i>Br – para – CH₃</i>	 (<i>E</i>)-1-(4-bromophenyl)-3-(<i>p</i> -tolyl)prop-2-en-1-one	4,19	4,82	11,19
<i>Br – meta – CH₃</i>	 (<i>E</i>)-1-(3-bromophenyl)-3-(<i>p</i> -tolyl)prop-2-en-1-one	5,03	4,57	11,71
<i>Br – para – OCH₃</i>	 (<i>E</i>)-1-(4-bromophenyl)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-one	4,55	10,82	27,64
<i>Br – meta – OCH₃</i>	 (<i>E</i>)-1-(3-bromophenyl)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-one	4,96	14,39	28,68
<i>Br – para – N(CH₃)₂</i>	 (<i>E</i>)-1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dimethylamino)phenyl)prop-2-en-1-one	6,78	22,92	78,84
<i>Br – meta – N(CH₃)₂</i>	 (<i>E</i>)-1-(3-bromophenyl)-3-(4-(dimethylamino)phenyl)prop-2-en-1-one	7,70	22,11	74,23

Fonte: autor.

Observa-se que, apesar de apresentarem moléculas estruturalmente semelhantes, com pequenas variações, as mudanças na inserção dos grupos podem influenciar significativamente suas respostas eletrônicas.

De maneira geral, os compostos com o mesmo grupo no anel aromático B obtiveram valores bem semelhantes, indicando que a variação da posição do Br no anel aromático A não afeta significativamente suas respostas eletrônicas. No entanto, nota-se que os compostos com o Br na posição meta apresentam valores ligeiramente maiores em comparação com a mesma molécula na posição para, exceto para as hiperpolarizabilidades do *Br-meta-N(CH₃)₂*. Este comportamento pode está associado ao fato de que esta configuração apresenta uma grande torção em relação aos anéis aromáticos, diminuindo a planaridade e, conseqüentemente, as respostas ópticas não lineares.

Por outro lado, ao analisar a variação do substituinte no anel aromático B, observa-se uma resposta crescente, devido aos grupos inseridos possuírem características de uma crescente doação de elétrons, conforme mostrado na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5 – Grupos substituintes do anel aromático B da chalcona.

Ordem crescente de doação de elétrons		
<i>CH₃</i>	<i>OCH₃</i>	<i>N(CH₃)₂</i>

Fonte: autor.

Podemos ver na Tabela 4 uma tendência clara: quanto maior a capacidade do grupo inserido de doar elétrons, maiores são as respostas eletrônicas. Dessa forma, os compostos que apresentaram os maiores resultados foram *Br-para-N(CH₃)₂* e *Br-meta-N(CH₃)₂*, com valores de β_{1064} de $78,84 \times 10^{-30}$ esu e $74,23 \times 10^{-30}$ esu respectivamente. Isso ocorre porque o grupo *N(CH₃)₂* é um forte doador de elétrons, favorecendo o sistema "push-pull" e contribuindo para a deslocalização eletrônica.

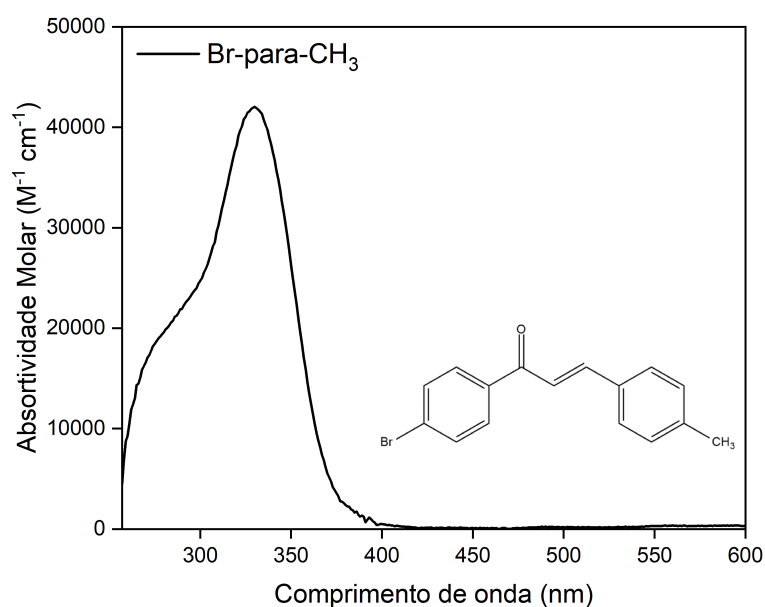
Além disso, percebe-se que os compostos apresentam valores relativamente altos para as três propriedades calculadas, indicando que o aumento do momento de dipolo tende a aumentar as hiperpolarizabilidades, com exceção do *Br-meta-CH₃*. Essa observação sugere uma correlação entre o momento de dipolo e maiores respostas ONLs, já que um momento de dipolo maior facilita a deslocalização eletrônica ao longo da molécula, o que é crucial para amplificar as respostas ópticas não lineares.

4.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.2.1 Absorção Linear

As medidas foram feitas usando um espectrofotômetro comercial Agilent Technologies, modelo Cary 100. Todos os compostos foram diluídos em solvente orgânico dimetilsulfóxido (DMSO), utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm. O primeiro composto a ser analisado é o *Br – para – CH₃*, cujo espectro de absorção linear é mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Espectro de absorção linear do composto *Br – para – CH₃*.

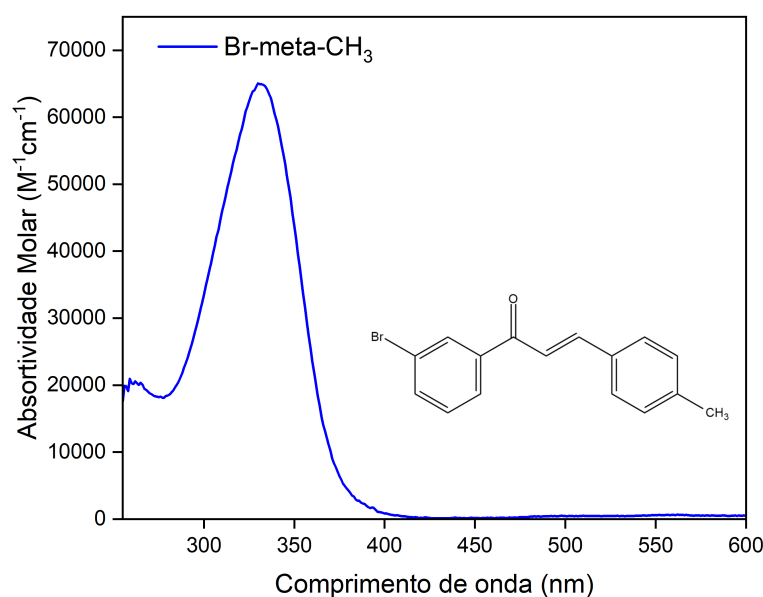


Observa-se uma banda de maior intensidade centrada em 330 nm. Próximo a essa banda, há uma sobreposição em torno de 300 nm, relacionada a uma transição menos intensa, porém mais energética. Esta molécula apresenta ampla transparência óptica no visível, o que indica ser apropriada para respostas ONLs.

Um estudo pode ser realizado comparando-se com a chalcona base sem substituintes, denominada C-1, mencionada por (ABEGÃO et al., 2016). Esta chalcona apresenta dois picos em 226 nm e 308 nm. No composto *Br – para – CH₃*, a inserção dos grupos bromo e metil causou um deslocamento batocrômico, indicando uma diminuição da energia entre os orbitais HOMO (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia) e LUMO (Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia) devido à presença dos novos substituintes.

A molécula *Br – meta – CH₃* apresentou um espectro muito semelhante ao da molécula *Br – para – CH₃*, o que era esperado, pois são moléculas muito parecidas, diferindo apenas na posição do bromo. A molécula *Br – meta – CH₃* apresentou dois picos: o mais intenso em 330 nm e o menos intenso e mais energético em 261 nm. Nota-se um desvio hipsocrômico de 39 nm no primeiro pico, indicando que a interação do bromo na posição meta, por estar mais próximo do grupo carbonila, resulta em uma interação mais intensa. O espectro de absorção pode ser conferido na Figura 15.

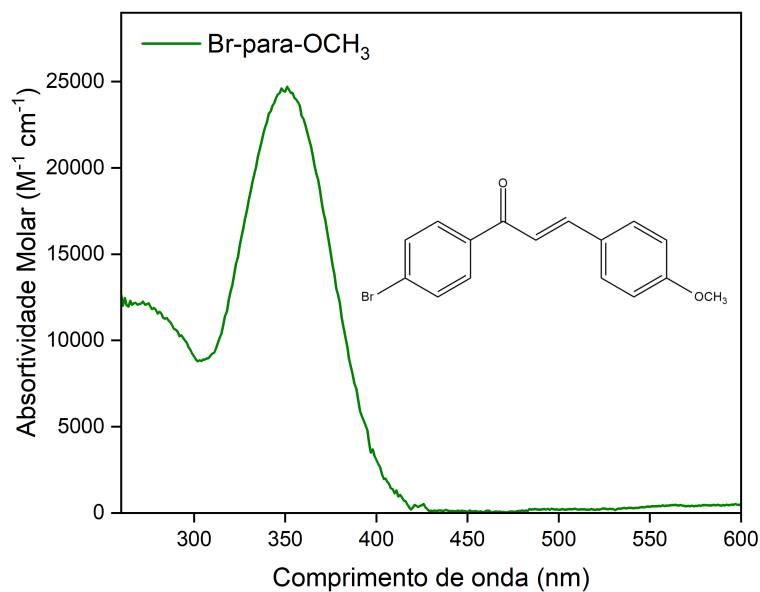
Figura 15 – Espectro de absorção linear do composto *Br – meta – CH₃*.



Fonte: autor.

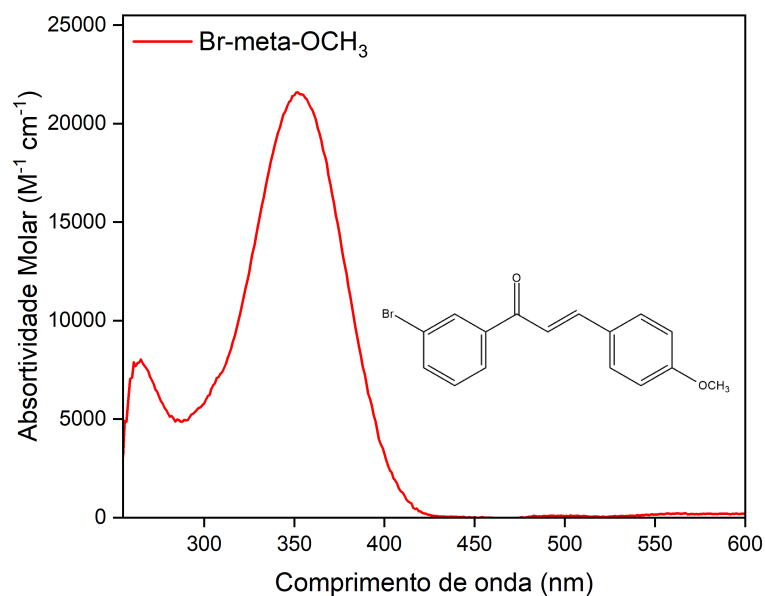
A Figura 16 apresenta o espectro de absorção óptica do composto *Br – para – OCH₃*. Este composto demonstra boa transparência óptica na região do visível, com dois picos de absorção distintos: aproximadamente em 265 nm e outro, mais intenso, em 351 nm.

O espectro de *Br – para – OCH₃* é semelhante ao das amostras analisadas anteriormente. Ela permite uma análise comparativa com a chalcona C-2, descrita por (ABEGÃO et al., 2016). A chalcona C-2 é estruturalmente similar, mas não possui o grupo bromo no anel aromático A, e seus picos de absorção estão em 243 nm e 343 nm. A comparação revela que o composto *Br – para – OCH₃* apresenta um pequeno desvio batocrômico em relação à chalcona C-2, sugerindo que a adição do substituinte bromo reduz a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO.

Figura 16 – Espectro de absorção linear do composto *Br – para – OCH₃*.

Fonte: autor.

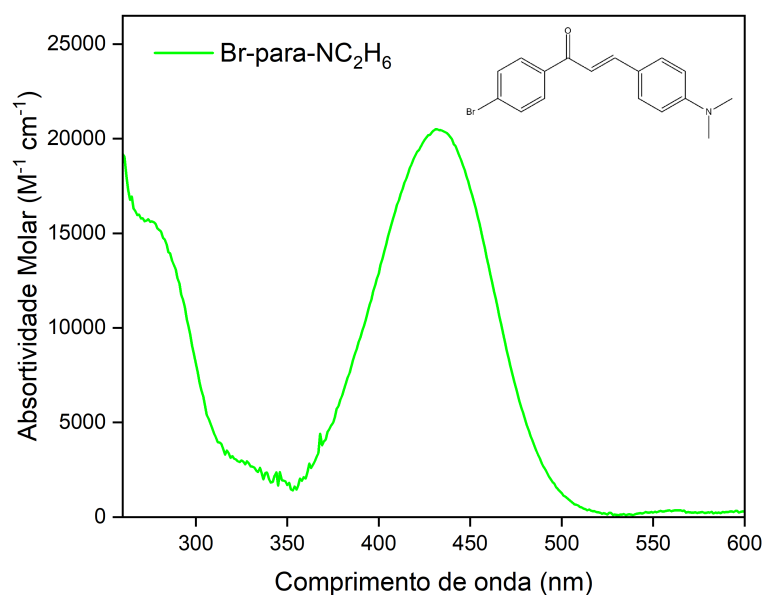
O composto *Br – meta – OCH₃*, que difere do composto *Br – para – OCH₃* apenas na posição do substituinte bromo, apresenta espectros muito semelhantes devido à sua similaridade estrutural. A molécula *Br – meta – OCH₃* exibe picos de absorção próximos a 265 nm e 351 nm, os mesmos observados na molécula *Br – para – OCH₃*. Isso indica que a alteração na posição do bromo não resultou em mudanças significativas no espectro de absorção, como mostrado na Figura 17.

Figura 17 – Espectro de absorção linear do composto *Br – meta – OCH₃*.

Fonte: autor.

Os compostos a seguir apresentaram um comportamento diferente. Primeiro, iremos analisar a molécula *Br – para – N(CH₃)₂*, cujos grupos estão na posição *para*: o anel aromático A contém o Br e o anel B contém *N(CH₃)₂*. Identificam-se dois picos centrados em 275 nm e 432 nm, com uma faixa na região visível. Isso indica um desvio batocrômico em relação às outras amostras citadas neste trabalho e às chalconas presentes no trabalho de (ABEGÃO et al., 2016). Esse comportamento sugere que o grupo dimetilamina (*N(CH₃)₂*) leva ao desvio batocrômico devido à sua forte característica de doador de elétrons, conforme mostrado na Figura 18.

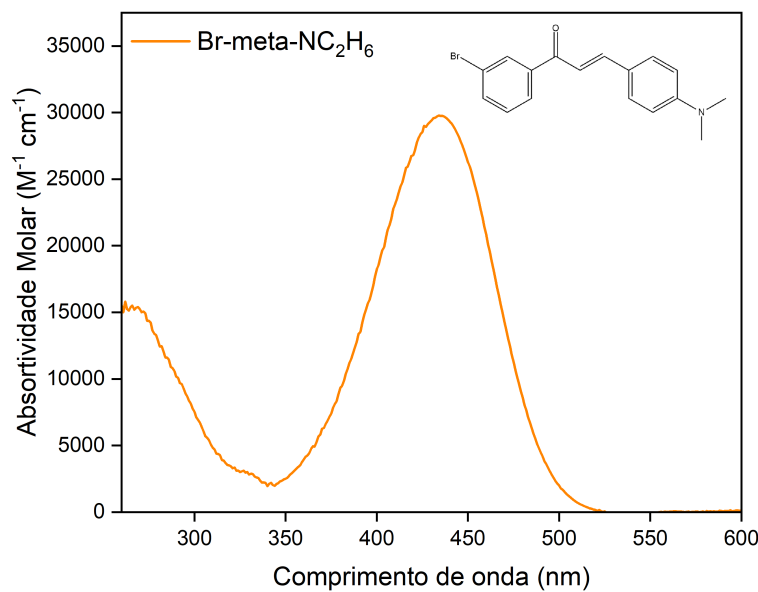
Figura 18 – Espectro de absorção linear do composto *Br – para – N(CH₃)₂*.



Fonte: autor.

A Figura 19 apresenta um espectro com uma faixa no visível, com picos próximos a 265 nm e 435 nm. Este espectro se apresenta semelhante quando comparado ao composto *Br – para – N(CH₃)₂*. No entanto, o composto analisado na Figura 19 apresenta uma absortividade molar mais intensa do que o composto *Br – para – N(CH₃)₂*, indicando maior atividade eletrônica quando o Br está na posição meta.

Figura 19 – Espectro de absorção linear do composto *Br – meta – N(CH₃)₂*.



Resumidamente, os compostos estudados neste trabalho apresentaram boa transparência óptica em boa parte da região do visível especialmente em 532 nm, que corresponde ao segundo harmônico do laser de excitação. Todas as bandas de absorção estão localizadas nas regiões do ultravioleta e em uma pequena parte do visível. A absortividade molar está na ordem de 10^5 . Esses derivados de chalconas exibiram espectros semelhantes, com diferenças de energia entre os orbitais HOMO e LUMO não muito distintas. Isso demonstra fortes características de materiais orgânicos, com predominância de transições eletrônicas $n \rightarrow \pi^*$ (BRUICE, 2017).

4.2.2 Comparativo de eficiência da geração de segundo harmônico

Nesta seção, abordaremos a eficiência da geração de segundo harmônico (GSH) dos compostos estudados, utilizando o método de Kurtz-Perry. Esse método consiste basicamente em medir a intensidade da luz emitida pela amostra em pó, como consequência da incidência de luz laser em um comprimento de onda bem definido, e correlacioná-la com a resposta obtida ao se utilizar uma amostra de referência. O procedimento foi o mesmo para os seis derivados de chalconas, incluindo o dihidrogenofosfato de potássio (KDP), que foi utilizado como amostra de referência. Todas as amostras foram peneiradas para se enquadrarem em uma faixa de tamanho de 125 μm a 150 μm , com exceção da amostra *Br – meta – CH₃*, que não apresentou sinal nas condições experimentais disponíveis, e da amostra *Br – para – OCH₃*, que devido a suas características físicas, foi possível obter apenas um tamanho maior que 125

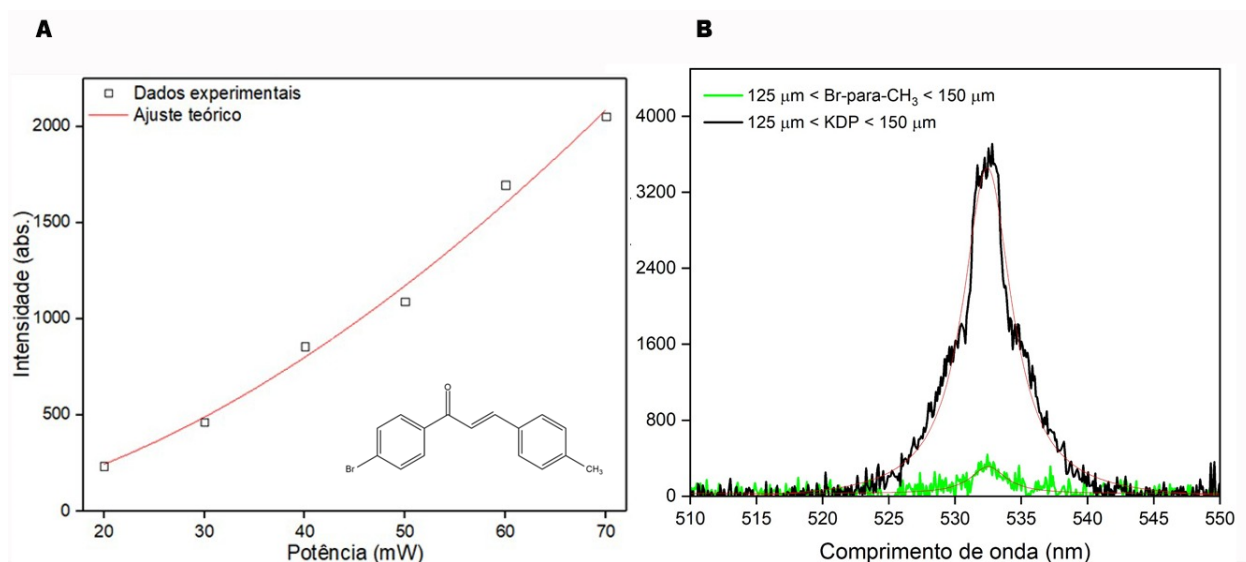
μm .

Foram realizados dois procedimentos. O primeiro consistiu na chamada varredura de potência, onde se capturavam os espectros com o aumento na potência do laser, medindo a intensidade de emissão da amostra para observar o comportamento quadrático característico da GSH. No segundo procedimento, foi feita uma medida comparativa de eficiência em relação ao KDP. Mediam-se a amostra desejada e, em seguida, o KDP, sob as mesmas condições e potência do laser, estabelecida em 40 mW. Utilizava-se aproximadamente a mesma camada de pó no porta-amostra.

Nem todos os compostos obtiveram bons resultados para GSH, pois este depende de fatores como o tamanho da partícula e a simetria cristalina. Portanto, apesar dos resultados da primeira hiperpolarizabilidade serem promissores, isso não implica necessariamente um bom resultado para GSH, o que pode indicar uma cristalização simétrica, fato que impede sinais de GSH mensuráveis.

Como mencionado anteriormente, a molécula *Br – meta – CH₃* não apresentou nenhum sinal aparente de GSH. No entanto, apesar de apresentar um sinal de baixa intensidade, foi possível obter espectros do composto similar, o *Br – para – CH₃*. Podemos conferir seu resultado na Figura 20. Na Figura 20.A, observa-se a curva com dependência quadrática caracterizando a GSH e, na Figura 20.B, mostra-se a comparação das intensidades com o KDP. É notório o seu baixo resultado, de modo que sua eficiência, com base na equação (4.1), foi de 0,13, sendo uma ordem de grandeza menor que a amostra de referência.

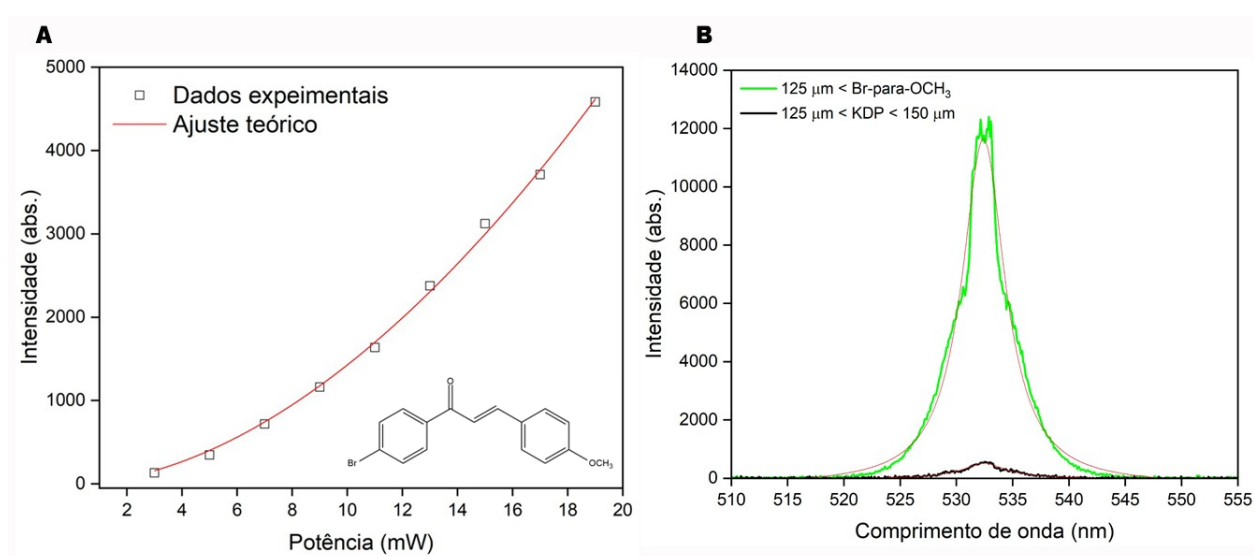
Figura 20 – Resultados do composto *Br – para – CH₃*. **A)** Comportamento quadrático (ajuste teórico $y = ax^b$, $b = 1,7$). **B)** Espectro comparativo de intensidade de GSH (ajuste lorentziano, com tempo de integração em 10s).



Fonte: autor.

Os compostos contendo o grupo OCH_3 mostraram-se promissores, apresentando bons resultados. A combinação estrutural e o sistema "push-pull" presentes nessas moléculas favorecem suas ótimas respostas ONLs. Na Figura 21, é apresentado o resultado da amostra *Br – para – OCH_3* . Observa-se claramente a GSH e sua alta intensidade luminosa. Esse composto obteve uma eficiência cerca de 22 vezes maior que a do KDP, indicando um excelente desempenho.

Figura 21 – Resultados do composto *Br – para – OCH_3* . **A**) Comportamento quadrático (ajuste teórico $y = ax^b$, $b = 2,1$). **B**) Espectro comparativo de intensidade de GSH (ajuste lorentziano, com tempo de integração em 1s).



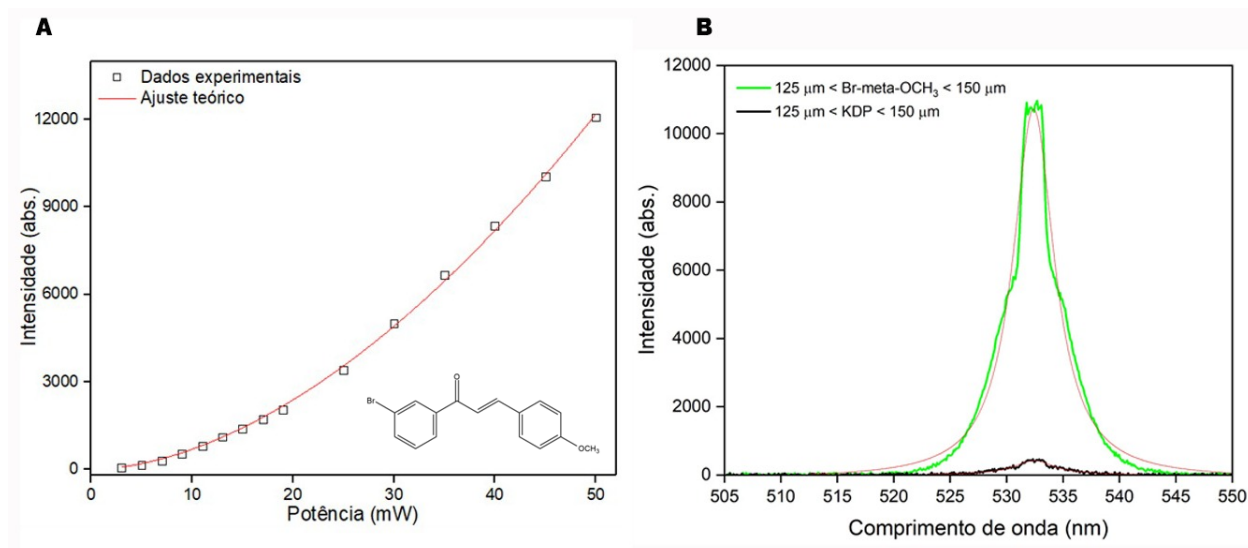
Fonte: autor.

Resultados similares já foram reportados na literatura acerca do composto *Br – para – OCH_3* e compostos semelhantes. No trabalho de (ZHAO et al., 2000), este e outros derivados de chalconas são discutidos. No artigo, Zhao e colaboradores reportaram que este composto, identificado como sendo o 12, apresentou uma eficiência 20 vezes maior em relação à ureia, utilizando amostras de pó com tamanhos de partículas entre 76 μm e 154 μm . Essa diferença nos resultados pode ser atribuída às diferentes condições experimentais, mas ainda são consistentes. Compostos similares foram reportados por (ZHAO et al., 2000) e (MENEZES; JAYARAMA; RAGHAVENDRA, 2021), mostrando altos resultados de GSH.

A amostra *Br – meta – OCH_3* , semelhante ao *Br – para – OCH_3* , apresentou uma resposta ainda maior. De maneira simples, pode-se dizer que a alteração do bromo no anel aromático A, da posição *para* para a posição *meta*, resulta em maior atividade ONL, muito provavelmente devido à interação mais intensa entre a carbonila e o bromo. A Figura 22 apresenta seus resultados, mostrando seu comportamento quadrático na Figura 22.A e, na

Figura 22.**B**, sua alta intensidade de GSH quando comparada ao KDP, obtendo uma eficiência aproximadamente 28 vezes maior que a do KDP.

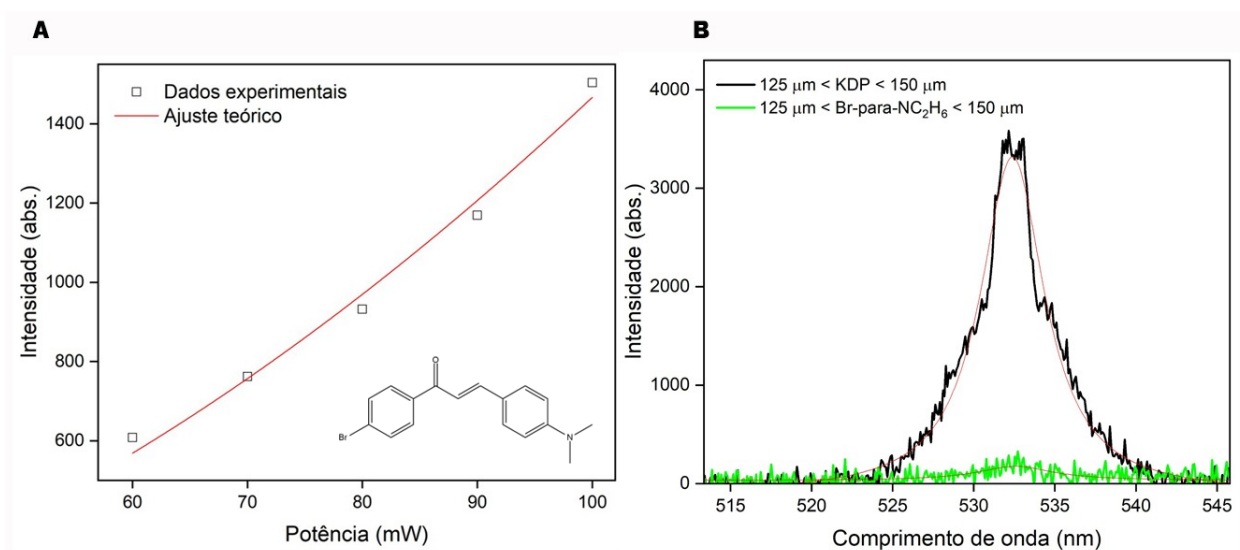
Figura 22 – Resultados do composto *Br – meta – OCH₃*. **A**) Comportamento quadrático (ajuste teórico $y = ax^b$, $b = 1,8$). **B**) Espectro comparativo de intensidade de GSH (ajuste lorentziano, com tempo de integração em 1s).



Fonte: autor.

As amostras contendo o substituinte dimetilamina apresentaram resultados distintos. O composto *Br – para – N(CH₃)₂* apresentou uma eficiência inferior ao KDP, enquanto o composto *Br – meta – N(CH₃)₂* apresentou uma eficiência superior (ver Figuras 23 e 24). Observa-se que, embora ambos apresentem o comportamento quadrático característico da GSH, suas intensidades são distintas. Na Figura 23, é possível conferir que o pico de intensidade luminosa do *Br – para – N(CH₃)₂* é muito menor quando comparado ao KDP, resultando em uma eficiência de apenas 0,056 em relação ao KDP.

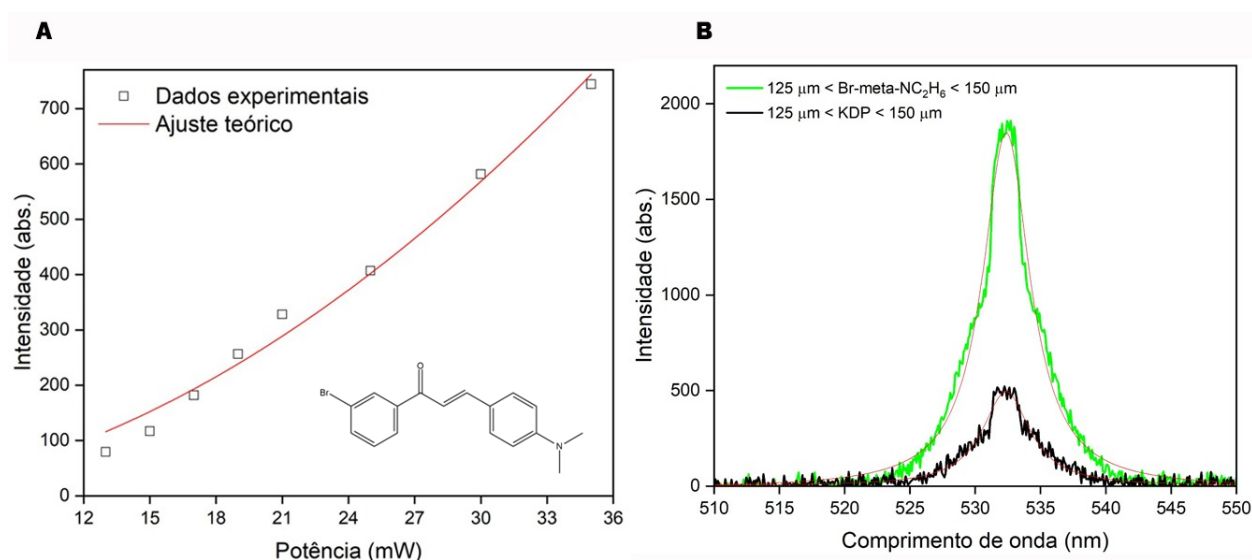
Figura 23 – Resultados do composto *Br – para – N(CH₃)₂*. **A)** Comportamento quadrático (ajuste teórico $y = ax^b$, $b = 1,9$). **B)** Espectro comparativo de intensidade de GSH (ajuste lorentziano, com tempo de integração em 10s).



Fonte: autor.

A Figura 24 mostra os resultados da amostra *Br – meta – N(CH₃)₂*, que apresentou uma eficiência cerca de 3,72 vezes maior que a do KDP, indicando um bom potencial ONL. Quando comparado com o composto *Br – para – N(CH₃)₂*, esperava-se um resultado semelhante; no entanto, isso não se verificou.

Figura 24 – Resultados do composto *Br – meta – N(CH₃)₂*. **A)** Comportamento quadrático (ajuste teórico $y = ax^b$, $b = 1,9$). **B)** Espectro comparativo de intensidade de GSH (ajuste lorentziano, com tempo de integração em 10s).



Fonte: autor.

De forma sucinta, é perceptível que três amostras mostraram resultados promissores, enquanto as outras três demonstraram baixa capacidade para GSH. De maneira geral, os com-

postos que continham o grupo CH_3 exibiram os menores resultados. No entanto, quando o grupo incluiu oxigênio (OCH_3), ambos os compostos apresentaram excelentes resultados. Outra observação importante é que os compostos com bromo na posição *meta* apresentaram melhores eficiências para a GSH, indicando que Br nesta posição tenha maior interação com a carbonila.

4.3 COMPARATIVO ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS

As propriedades ONLs são intrínsecas ao material. Em cristais orgânicos macroscópicos, essas propriedades coexistem entre os níveis microscópico e macroscópico. Assim, a susceptibilidade de segunda ordem ($\chi^{(2)}$) e a primeira hiperpolarizabilidade (β) estão relacionadas pela equação:

$$\chi_{IJK}^{(2)} = \frac{1}{V} f_{IJK} \times \sum_s \sum_{ijk} \cos \theta_{Ii}^s \cos \theta_{Jj}^s \cos \theta_{Kk}^s \beta_{ijk}, \quad (4.1)$$

onde V representa o volume da célula unitária, f_{IJK} são os tensores relacionados às correções de campo local, I, J, K referem-se aos eixos cristalográficos e os índices i, j, k são os eixos moleculares. θ_{Ii}^s é o ângulo entre o eixo cristalográfico I e o eixo molecular i , sendo s o índice de uma posição equivalente de uma molécula no retículo (CHEMLA, 2012).

Assim, é perceptível que outros fatores além de β interferem no valor de $\chi^{(2)}$. Portanto, altos valores de β não necessariamente implicam em altos valores de $\chi^{(2)}$, embora sejam um bom indicativo para tal. A Tabela 6 apresenta um resumo de todos os resultados obtidos tanto para as propriedades microscópicas quanto para a GSH macroscópica em relação ao KDP.

Nota-se que todas as moléculas contêm grupos doadores e aceptores de elétrons, com um sistema "push-pull". Devido a isso, esses compostos apresentaram bons valores para β_{1064} , com valores mais altos para os grupos mais doadores. No entanto, essa relação não se manteve na eficiência de GSH, indicando que a simetria de cristalização pode desfavorecer sua resposta.

Devido a impecílios experimentais, não foi possível realizar medidas com difratômetro de raio X (DRX), o que dificulta a obtenção de informações mais detalhadas sobre a fase cristalina e suas simetrias. Apesar disso, podemos ter uma noção preliminar de que os compostos com substituintes OCH_3 mostraram bons resultados em ambas as propriedades, indicando serem materiais promissores para aplicações em ONL.

Tabela 6 – Momento de dipolo total (em unidades de Debye), primeiras hiperpolarizabilidades estáticas e dinâmicas expressas em unidades de 10^{-30} esu e eficiência relativa de GSH em relação ao KDP.

Composto	Teórico			Experimental
	$\mu(D)$	β_0	β_{1064}	GSH em relação ao KDP (η)
<i>Br – para-CH₃</i>	4,19	4,82	11,19	0,13
<i>Br – meta-CH₃</i>	5,03	4,57	11,71	GSH não observada
<i>Br – para-OCH₃</i>	4,55	10,82	27,64	22,14
<i>Br – meta-OCH₃</i>	4,96	14,39	28,68	27,96
<i>Br – para-N(CH₃)₂</i>	6,78	22,92	78,84	0,056
<i>Br – meta-N(CH₃)₂</i>	7,70	22,11	74,23	3,72

Fonte: autor.

Outro fator que influencia bastante a resposta de GSH é o tamanho dos cristais, de modo que os compostos podem se enquadrar em dois tipos: permite, ou não, casamento de fase. Quando o cristal admite casamento de fase, a resposta de GSH aumenta conforme cresce o tamanho do cristal, até atingir um limiar, tornando sua resposta constante. Por outro lado, quando o material não permite o casamento de fase, ele terá seu pico de emissão em um tamanho específico, próximo ao comprimento de coerência, e depois sua emissão decairá com o aumento do tamanho do cristal. Podemos notar isso na seção 3.4, em que a Figura 11 demonstra bem este comportamento.

Portanto, sinais baixos de GSH podem estar relacionados com o tamanho dos cristais. Para obter melhores informações, será necessário um estudo sistemático com relação aos tamanhos dos cristais, o que não foi possível devido à quantidade de amostra disponível.

5 CONCLUSÕES

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi realizado um estudo teórico e experimental das propriedades ópticas lineares e não lineares dos compostos derivados das chalconas. Estes compostos foram sintetizados e gentilmente cedidos pelo Laboratório de Pesquisa de Produtos Naturais, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe, sendo caracterizadas por espectroscopia da região do infravermelho, espectroscopia de massas e espectroscopia por ressonância magnética nuclear. As seis moléculas foram estudadas tanto experimentalmente quanto teoricamente.

O procedimento consistiu, primeiramente, na parte teórica, onde as propriedades microscópicas de segunda ordem foram calculadas de maneira semiempírica. Na parte experimental, foram realizados dois procedimentos: o primeiro envolveu medidas de absorção linear na região UV-Vis, e posteriormente, foram realizadas medidas macroscópicas de GSH através do método do pó de Kurtz-Perry.

O estudo computacional mostrou bons resultados para as propriedades eletrônicas, indicando que os compostos têm potencial para aplicações em ONL. Observou-se que os compostos com grupos de maior potencial doador de elétrons (OCH_3 , $N(CH_3)_2$) apresentaram maiores respostas. Outra observação foi que a mudança do Br da posição *para* para a posição *meta* não apresentou mudanças significativas.

As medidas de absorção linear demonstraram excelente transparência óptica no visível. Houve uma diminuição da diferença de energia entre os estados HOMO e LUMO, evidenciada por um deslocamento de pico nas amostras com substituintes quando comparadas à chalcona base. Não houve mudanças significativas nas moléculas com Br em diferentes posições. Nota-se também um deslocamento de pico nos compostos *Br-meta-N(CH₃)₂* e *Br-para-N(CH₃)₂* quando comparados aos demais.

Na investigação experimental, apenas uma amostra, a *Br-meta-CH₃*, não pôde ser caracterizada para GSH nas condições experimentais disponíveis. No entanto, embora todas as outras amostras apresentassem sinais observáveis, nem todas mostraram alta eficiência quando comparadas ao KDP. As amostras *Br-para-OCH₃*, *Br-meta-OCH₃* e *Br-meta-N(CH₃)₂* apresentaram excelentes resultados, com alta eficiência quando comparadas ao KDP.

As moléculas *Br-para-OCH₃* e *Br-meta-OCH₃* mostraram bons resultados tanto para a

primeira hiperpolarizabilidade quanto para a eficiência de GSH, sendo aproximadamente 22 e 28 vezes, respectivamente, mais eficientes que o KDP. Outra observação foi que as amostras com Br na posição *meta* quase sempre mostraram maior eficiência de GSH em comparação aos compostos equivalentes com Br na posição *para*.

O trabalho mostra que, apesar de investigarmos os efeitos ópticos não lineares de segunda ordem tanto macroscopicamente quanto microscopicamente, ainda que essas propriedades estejam correlacionadas, não podemos compará-las diretamente. Fatores como cristalização e tamanho das partículas podem afetar essa correlação. Portanto, embora não possamos fazer essa comparação diretamente, os estudos indicam que estes compostos são promissores para o desenvolvimento de aplicações baseadas em efeitos não lineares de segunda ordem.

5.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

Para as perspectivas futuras deste trabalho, propõe-se a continuação do estudo teórico e experimental das propriedades ópticas lineares e não lineares dos compostos derivados de chalconas, utilizando diferentes grupos ou posicionando-os de maneira diversa, com o objetivo de obter maiores respostas de primeira hiperpolarizabilidade e GSH. Também é sugerido um estudo detalhado sobre a estrutura cristalina dos compostos, realizando medidas como difração de raios X (DRX) para um melhor entendimento da eficiência da GSH e das fases cristalinas envolvidas. Além disso, é importante correlacionar o tamanho médio das partículas com a eficiência da GSH para determinar se há permissão para casamento de fase.

Outro aspecto relevante são os experimentos microscópicos de GSH, como o espalhamento Hiper-Rayleigh, que poderiam correlacionar diretamente os dados teóricos e experimentais. Além disso, explorar outros compostos orgânicos, inserindo o grupo metoxi, que mostrou bons resultados para ambos os aspectos estudados, pode ser uma via promissora.

Adicionalmente, é recomendável estender o estudo às propriedades ópticas não lineares de terceira ordem desses compostos, que podem revelar novas aplicações tecnológicas. Estudar a interação desses compostos com diferentes comprimentos de onda e intensidades de luz, bem como investigar suas propriedades em diferentes ambientes e condições, pode proporcionar uma compreensão mais ampla e aprofundada das capacidades e limitações desses materiais.

Essas abordagens não apenas fortalecerão o conhecimento atual sobre as chalconas, mas também poderão abrir novas frentes de pesquisa e desenvolvimento em dispositivos optoeletrônicos e em outras áreas que se beneficiam das propriedades ópticas não lineares.

REFERÊNCIAS

- ABEGÃO, L. M.; FONSECA, R. D.; RAMOS, T. N.; MAHUTEAU-BETZER, F.; PIGUEL, S.; JR, J. J. R.; MENDONCA, C. R.; CANUTO, S.; SILVA, D. L.; BONI, L. D. Oxazole dyes with potential for photoluminescence bioprobes: A two-photon absorption study. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 122, n. 19, p. 10526–10534, 2018.
- ABEGÃO, L. M.; FONSECA, R. D.; SANTOS, F. A.; SOUZA, G. B.; BARREIROS, A. L. B.; BARREIROS, M. L.; ALENCAR, M.; MENDONCA, C. R.; SILVA, D. L.; BONI, L. D. 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.
- ABEGÃO, L. M.; SANTOS, F. A.; FONSECA, R. D.; BARREIROS, A. L.; BARREIROS, M. L.; ALVES, P. B.; COSTA, E. V.; SOUZA, G. B.; ALENCAR, M. A.; MENDONCA, C. R. et al. Chalcone-based molecules: Experimental and theoretical studies on the two-photon absorption and molecular first hyperpolarizability. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 227, p. 117772, 2020.
- ARAÚJO, R. S. de. *Investigação sistemática da relação entre a estrutura molecular e a não linearidade óptica em diferentes classes de compostos orgânicos: uma abordagem experimental e computacional combinada*. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE - UFS, São Cristóvão - Estado de Sergipe - Brasil, 2021. Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe para a obtenção do título de doutora em Física.
- ARAÚJO, R. S. de; ALCÂNTARA, A. M. de; ABEGÃO, L. M.; SOUZA, Y. P. de; SILVA, A. C. B.; MACHADO, R.; JR, J. J. R.; JÚNIOR, J. R. P.; D'ERRICO, F.; VALLE, M. S. et al. Second harmonic generation in pyrazoline derivatives of dibenzylideneacetones and chalcone: A combined experimental and theoretical approach. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Elsevier, v. 388, p. 112147, 2020.
- BARIBEAU, R. Light-matter interaction volume 1 fundamental and applications. *Color Research and Application - COLOR RES APPL*, v. 30, p. 393–394, 10 2005.
- BOYD, R. W.; GAETA, A. L.; GIESE, E. Nonlinear optics. In: *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics*. [S.l.]: Springer, 2008. p. 1097–1110.
- BREDAS, J. L.; ADANT, C.; TACKX, P.; PERSOONS, A.; PIERCE, B. Third-order nonlinear optical response in organic materials: theoretical and experimental aspects. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 94, n. 1, p. 243–278, 1994.
- BRUICE, P. Y. *Química orgânica: Paula Yurkanis Bruice*. Traduzido por Debora Omena Futuro...[et al.]. [S.l.]: Pearson Prentice Hall, 2006.
- BRUICE, P. Y. *Organic chemistry*. [S.l.]: Pearson, 2017.
- BUKHARI, S. N. A.; JASAMAI, M.; JANTAN, I.; AHMAD, W. Review of methods and various catalysts used for chalcone synthesis. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, Bentham Science Publishers, v. 10, n. 1, p. 73–83, 2013.
- BUTCHER, P. N.; COTTER, D. *The elements of nonlinear optics*. [S.l.]: Cambridge university press, 1990.

- CHAWLA, H. *Introduction to Molecular Engineering*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007.
- CHEMLA, D. S. *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals V1*. [S.l.]: Elsevier, 2012. v. 1.
- CLARK, J.; LANZANI, G. Organic photonics for communications. *Nature photonics*, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 7, p. 438–446, 2010.
- 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.
- DAVYDOV, B.; DERKACHEVA, L.; DUNINA, V.; ZHABOTINSKII, M.; ZOLIN, V.; KORENEVA, L.; SAMOKHINA, M. Connection between charge transfer and laser second harmonic generation. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, v. 12, p. 16, 1970.
- DHAR, D. N. The chemistry of chalcones and related compounds. (*No Title*), 1981.
- DONALD, L.; PAVIA, G.; 3RD, G. L. Introduction to spectroscopy, ; cengage learning. *Inc.: Bellingha, WA, USA*, 1995.
- DONG, N.; LI, Y.; FENG, Y.; ZHANG, S.; ZHANG, X.; CHANG, C.; FAN, J.; ZHANG, L.; WANG, J. Optical limiting and theoretical modelling of layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 1–10, 2015.
- DWIVEDI, Y.; TAMASHIRO, G.; BONI, L. D.; ZILIO, S. C. Nonlinear optical characterizations of dibenzoylmethane in solution. *Optics Communications*, Elsevier, v. 293, p. 119–124, 2013.
- EKBOTE, A.; PATIL, P.; MAIDUR, S. R.; CHIA, T. S.; QUAH, C. K. Structure and nonlinear optical properties of (e)-1-(4-aminophenyl)-3-(3-chlorophenyl) prop-2-en-1-one: a promising new d- π -a- π -d type chalcone derivative crystal for nonlinear optical devices. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1129, p. 239–247, 2017.
- FOX, A. *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, 2001. (Oxford master series in condensed matter physics). ISBN 9780198506126. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=-5bVBbAoaGoC>>.
- FOX, M. *Optical properties of solids*. [S.l.]: Oxford university press, 2010. v. 3.
- FRANKEN, e. P.; HILL, A. E.; PETERS, C. e.; WEINREICH, G. Generation of optical harmonics. *Physical review letters*, APS, v. 7, n. 4, p. 118, 1961.
- GU, B.; ZHAO, C.; BAEV, A.; YONG, K.-T.; WEN, S.; PRASAD, P. N. Molecular nonlinear optics: recent advances and applications. *Advances in Optics and Photonics*, Optica Publishing Group, v. 8, n. 2, p. 328–369, 2016.
- HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; VANDERMEERSCH, T.; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*, Springer, v. 4, p. 1–17, 2012.
- HARBORNE, J. Comparative biochemistry of flavonoids—i.: Distribution of chalcone and aurone pigments in plants. *Phytochemistry*, Elsevier, v. 5, n. 1, p. 111–115, 1966.

- IDRIS, N. M.; GNANASAMMANDHAN, M. K.; ZHANG, J.; HO, P. C.; MAHENDRAN, R.; ZHANG, Y. In vivo photodynamic therapy using upconversion nanoparticles as remote-controlled nanotransducers. *Nature medicine*, Nature Publishing Group US New York, v. 18, n. 10, p. 1580–1585, 2012.
- INDIRA, J.; KARAT, P. P.; SAROJINI, B. Growth, characterization and nonlinear optical property of chalcone derivative. *Journal of crystal growth*, Elsevier, v. 242, n. 1-2, p. 209–214, 2002.
- JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2021.
- JUMINA, J.; STYANINGRUM, R. W.; SISWANTA, D.; TRIONO, S.; PRIASTOMO, Y.; HARIZAL, H.; SHOLIKHAH, E. N.; ZULKARNAIN, A. K. Synthesis and preliminary evaluation of several chalcone derivatives as sunscreen compounds. *Chemistry Journal of Moldova*, v. 14, n. 2, p. 90–96, 2019.
- KACHYNSKI, A.; PLISS, A.; KUZMIN, A.; OHULCHANSKY, T.; BAEV, A.; QU, J.; PRASAD, P. Photodynamic therapy by in situ nonlinear photon conversion. *Nature Photonics*, Nature Publishing Group UK London, v. 8, n. 6, p. 455–461, 2014.
- KANIS, D. R.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. quantum chemical aspects. *Chemical Reviews*, v. 94, n. 1, p. 195–242, 1994.
- KURTZ, S.; PERRY, T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 39, n. 8, p. 3798–3813, 1968.
- LI, Z.-T.; ZHANG, W.-W.; LIU, Q.; LIU, Q.-Y.; WANG, Y.-L. A noncentrosymmetric coordination polymer based on the benzophenone-3, 3-disulfonyl-4, 4-dicarboxylate ligand exhibiting second-harmonic-generation responses. *Inorganic Chemistry Communications*, Elsevier, v. 95, p. 107–110, 2018.
- LIU, X.; YANG, Z.; WANG, D.; CAO, H. Molecular structures and second-order nonlinear optical properties of ionic organic crystal materials. *Crystals*, MDPI, v. 6, n. 12, p. 158, 2016.
- MAHAPATRA, D. K.; BHARTI, S. K.; ASATI, V. Chalcone scaffolds as anti-infective agents: Structural and molecular target perspectives. *European journal of medicinal chemistry*, Elsevier, v. 101, p. 496–524, 2015.
- MAIDUR, S. R.; PATIL, P. S.; RAO, S. V.; SHKIR, M.; DHARMAPRAKASH, S. Experimental and computational studies on second-and third-order nonlinear optical properties of a novel d- π -a type chalcone derivative: 3-(4-methoxyphenyl)-1-(4-nitrophenyl) prop-2-en-1-one. *Optics & Laser Technology*, Elsevier, v. 97, p. 219–228, 2017.
- MAIMAN, T. H. et al. Stimulated optical radiation in ruby. 1960.
- MENEZES, A. P.; JAYARAMA, A.; NG, S. W. Crucial role of molecular planarity on the second order nonlinear optical property of pyridine based chalcone single crystals. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1088, p. 85–94, 2015.
- MENEZES, A. P.; JAYARAMA, A.; RAGHAVENDRA, S. The pivotal role of the pyridine ring in enhancing second order nonlinearity in methoxy substituted chalcones. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 35, p. 445–449, 2021.

- MUNN, R. W.; IRONSIDE, C. N. *Principles and applications of nonlinear optical materials*. [S.l.]: Springer, 1993.
- NASCIMENTO, T. D. d. *Não-linearidade óptica de terceira ordem de líquidos orgânicos e colóides com nanobastões de ouro*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pernambuco, 2023.
- PANCHAL, A. D.; KUNJADIA, P. D.; PATEL, P. M. Synthesis and biological evaluation of chalcone derivatives linked triazoles. 2011.
- PATIL, C.; MAHAJAN, S.; KATTI, S. Chalcone: A versatile molecule. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, v. 1, 01 2009.
- POWERS, P. E.; HAUS, J. W. *Fundamentals of Nonlinear Optics*. 2nd. ed. [S.l.]: CRC Press, 2017.
- PRABHU, A.; UPADHYAYA, V.; JAYARAMA, A.; BHAT, K. S. 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.
- PRASAD, K. V.; MUTHU, S.; SANTHAMMA, C. Spectroscopic (ft-ir, ft-raman, uv–visible) and quantum chemical studies of 4-chloro-3-iodobenzophenone. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1128, p. 685–693, 2017.
- PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. et al. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. [S.l.]: Wiley New York, 1991. v. 1.
- PRASANSUKLAB, A.; THEERASRI, A.; RANGSINTH, P.; SILLAPACHAIYAPORN, C.; CHUCHAWANKUL, S.; TENCOMNAO, T. Anti-covid-19 drug candidates: A review on potential biological activities of natural products in the management of new coronavirus infection. *Journal of Traditional and Complementary Medicine*, Elsevier, v. 11, n. 2, p. 144–157, 2021.
- RAMACHANDRAN, K.; DEEPA, G.; NAMBOORI, K. *Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2008. ISBN 9783540773023. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=_imHsqknUAQC>.
- RAMKUMAR, V.; ANANDHI, S.; KANNAN, P.; GOPALAKRISHNAN, R. 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.
- RAVINDRA, H.; KIRAN, A. J.; CHANDRASEKHARAN, K.; SHASHIKALA, H.; DHARMAPRAKASH, S. Third order nonlinear optical properties and optical limiting in donor/acceptor substituted 4-methoxy chalcone derivatives. *Applied Physics B*, Springer, v. 88, p. 105–110, 2007.
- RAY, P. C. Size and shape dependent second order nonlinear optical properties of nanomaterials and their application in biological and chemical sensing. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 110, n. 9, p. 5332–5365, 2010.
- SAHU, N. K.; BALBHADRA, S. S.; CHOUDHARY, J.; KOHLI, D. v. Exploring pharmacological significance of chalcone scaffold: a review. *Current medicinal chemistry*, Bentham Science Publishers, v. 19, n. 2, p. 209–225, 2012.

SANTANA, D. P.; RIBEIRO, T. F.; RIBEIRO, E. L.; AQUINO, G. L. B. de; NAVES, P. L. F. Ação de chalconas contra a formação de biofilme de *Candida albicans*. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, v. 36, n. 1, 2015.

SANTOS, F. A.; ABEGÃO, L. M.; FONSECA, R. D.; ALCÂNTARA, A. M.; MENDONÇA, C. R.; VALLE, M. S.; ALENCAR, M.; KAMADA, K.; BONI, L. D.; JR, J. R. Bromo- and chloro-derivatives of dibenzylideneacetone: Experimental and theoretical study of the first molecular hyperpolarizability and two-photon absorption. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Elsevier, v. 369, p. 70–76, 2019.

SANTOS, F. A.; ABEGÃO, L. M.; FONSECA, R. D.; ALCÂNTARA, A. M.; MENDONÇA, C. R.; ALENCAR, M. A.; VALLE, M. S.; KAMADA, K.; BONI, L. D.; JR, J. J. R. Nonlinear optical study in a set of dibenzylideneacetone derivatives with potential for optical frequency conversion. In: MDPI. *Photonics*. [S.l.], 2020. v. 7, n. 1, p. 8.

SANTOS, F. d. A. Estudo de propriedades ópticas não lineares de derivados de dibenzalacetona. Pós-Graduação em Física, 2019.

SAROJINI, B.; NARAYANA, B.; ASHALATHA, B.; INDIRA, J.; LOBO, K. 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.

SHAHID, M. A.; CHOWDHURY, M. A.; KASHEM, M. A. Scope of natural plant extract to deactivate covid-19. 2020.

SIMON, F.; CLEVERS, S.; DUPRAY, V.; COQUEREL, G. Relevance of the second harmonic generation to characterize crystalline samples. *Chemical Engineering & Technology*, Wiley Online Library, v. 38, n. 6, p. 971–983, 2015.

SINGH, P.; ANAND, A.; KUMAR, V. Recent developments in biological activities of chalcones: A mini review. *European journal of medicinal chemistry*, Elsevier, v. 85, p. 758–777, 2014.

SINHA, S. K.; PRASAD, S. K.; ISLAM, M. A.; GURAV, S. S.; PATIL, R. B.; ALFARIS, N. A.; ALDAYEL, T. S.; ALKEHAYEZ, N. M.; WABAIDUR, S. M.; SHAKYA, A. Identification of bioactive compounds from *glycyrrhiza glabra* as possible inhibitor of sars-cov-2 spike glycoprotein and non-structural protein-15: a pharmacoinformatics study. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, Taylor & Francis, v. 39, n. 13, p. 4686–4700, 2021.

SOFT, C. Chemdraw ultra. *Cambridge Soft Corporation, Cambridge, Massachusetts, USA*, 2001.

STÄHELIN, M.; BURLAND, D.; RICE, J. Solvent dependence of the second order hyperpolarizability in p-nitroaniline. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 191, n. 3-4, p. 245–250, 1992.

STEWART, J. J. Stewart computational chemistry. <http://openmopac.net/>, 2007.

STEWART, J. J. Optimization of parameters for semiempirical methods vi: more modifications to the nndo approximations and re-optimization of parameters. *Journal of molecular modeling*, Springer, v. 19, p. 1–32, 2013.

SWINEHART, D. F. The beer-lambert law. *Journal of chemical education*, ACS Publications, v. 39, n. 7, p. 333, 1962.

TAN, J.; ZHANG, Y.; ZHANG, M.; TIAN, X.; WANG, Y.; LI, S.; WANG, C.; ZHOU, H.; YANG, J.; TIAN, Y. et al. Small molecules of chalcone derivatives with high two-photon absorption activities in the near-ir region. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 15, p. 3256–3267, 2016.

TEJKIRAN, P.; TEJA, M. B.; KUMAR, P. S. S.; SANKAR, P.; PHILIP, R.; NAVEEN, S.; LOKANATH, N.; RAO, G. N. Da- π -d synthetic approach for thienyl chalcones–nlo–a structure activity study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Elsevier, v. 324, p. 33–39, 2016.

TERHUNE, R.; MAKER, P.; SAVAGE, C. Measurements of nonlinear light scattering. *Physical Review Letters*, APS, v. 14, n. 17, p. 681, 1965.

TOMAS, R. *Principles and applications of nonlinear optical materials*. New York: Springer, 2002. v. 18. (Optics and Lasers in Engineering, v. 18).

USHARANI, S.; JUDES, J.; NATARAJAN, V.; ARIVANANDHAN, M.; ANANDAN, P.; VORONTSOV, D. A.; MARYCHEV, M. O. The effect of mixed solvents on solute-solvent interactions and bulk growth of 3, 4-diamino benzophenone: A novel benzophenone derivative for nlo applications. *Optical Materials*, Elsevier, v. 100, p. 109603, 2020.

VERBIEST, T.; CLAYS, K.; RODRIGUEZ, V. *Second-order nonlinear optical characterization techniques: an introduction*. [S.l.]: CRC press, 2009.

WANG, S.-Q.; WU, Q.-H.; WANG, H.-Y.; ZHENG, X.-X.; SHEN, S.-L.; ZHANG, Y.-R.; MIAO, J.-Y.; ZHAO, B.-X. Novel pyrazoline-based fluorescent probe for detecting glutathione and its application in cells. *Biosensors and Bioelectronics*, Elsevier, v. 55, p. 386–390, 2014.

WU, J.; WILSON, B. A.; JR, D. W. S.; NIELSEN, S. O. Towards an understanding of structure-nonlinearity relationships in triarylamine-based push-pull electro-optic chromophores: the influence of substituent and molecular conformation on molecular hyperpolarizabilities. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 14, p. 2591–2599, 2014.

YAO, W.; YAN, Y.; XUE, L.; ZHANG, C.; LI, G.; ZHENG, Q.; ZHAO, Y. S.; JIANG, H.; YAO, J. Controlling the structures and photonic properties of organic nanomaterials by molecular design. *Angew. Chem., Int. Ed*, v. 52, n. 33, p. 8713–8717, 2013.

ZERAIK, M. L.; XIMENES, V. F.; REGASINI, L. O.; DUTRA, L.; SILVA, D. H. S.; FONSECA, L.; COELHO, D.; MACHADO, S. A. S.; BOLZANI, V. d. S. 4'-aminochalcones as novel inhibitors of the chlorinating activity of myeloperoxidase. *Current medicinal chemistry*, Bentham Science Publishers, v. 19, n. 31, p. 5405–5413, 2012.

ZHANG, H.; LIAO, Q.; WANG, X.; XU, Z.; FU, H. Self-assembled organic hexagonal micro-prisms with high second harmonic generation efficiency for photonic devices. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 22, p. 10186–10192, 2015.

ZHANG, T.; FU, L.; ZHENG, X.; LIU, M.; PEI, Q.; WANG, X.; LIU, S. Two-photon excited organic nanoparticles for chemo-photodynamic therapy. *Dyes and Pigments*, Elsevier, v. 167, p. 195–203, 2019.

ZHAO, B.; LU, W.-Q.; ZHOU, Z.-H.; WU, Y. The important role of the bromo group in improving the properties of organic nonlinear optical materials. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 7, p. 1513–1517, 2000.

ZILIO, S. C. Óptica moderna. *São Carlos-SP: Instituto de Física de São Carlos*, v. 93, p. 217–233, 2009.

ZYSS, J. *Molecular nonlinear optics: materials, physics, and devices*. [S.l.]: Academic press, 2013.