

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

CARLOS HENRIQUE DOMINGUES DOS SANTOS

Dispersão da resposta óptica não linear de segunda ordem em materiais
orgânicos e inorgânicos: de sistemas moleculares a supramoleculares

São Carlos
2024

CARLOS HENRIQUE DOMINGUES DOS SANTOS

Dispersão da resposta óptica não linear de segunda ordem em materiais orgânicos e inorgânicos: de sistemas moleculares a supramoleculares

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física Teórica e Experimental

Orientador: Prof. Dr. Leonardo De Boni

Versão Corrigida
(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2024

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

Santos, Carlos Henrique Domingues dos
Dispersão da resposta óptica não linear de segunda ordem em materiais orgânicos e inorgânicos: de sistemas moleculares a supramoleculares / Carlos Henrique Domingues dos Santos; orientador Leonardo De Boni - versão corrigida -- São Carlos, 2024.
134 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Teórica e Experimental) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2024.

1. Espectroscopia óptica não linear. 2. Espalhamento hiper-Rayleigh sintonizável. 3. Derivados de acetofenona de cinamaldeído. 4. Polímeros quirais. 5. Partículas de titanato de bário. I. De Boni, Leonardo , orient. II. Título.

Essa tese é dedicada aos meus pais, meu irmão e irmã, minha noiva Tábata e meus "filhos" de quatro patas Lion, Mel e Amora pelo apoio durante toda minha trajetória.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer o apoio incondicional dos meus pais, Antônio Carlos e Jussara, por me oferecerem a oportunidade de estudar e lutar por uma vida digna com caráter e honestidade, de modo que se tornasse possível conquistar meus objetivos pessoais e profissionais. À minha irmã Bruna e ao meu irmão Carlos Eduardo por também me apoiarem e sempre dialogarem tanto nos momentos de lazer quanto nos de dificuldades.

À minha noiva, Tábata Caroline Pereira de Souza, por me acompanhar desde 2015 durante a minha trajetória acadêmica, pelo seu carinho, companheirismo, amor imensurável e por todo o seu apoio nos momentos mais difíceis, quando mais precisamos um do outro. Esta tese também é sua, meu amor, te amo! Também dedico aos que costumo carinhosamente chamar de meus “filhos” de quatro patas, Lion, Mel e Amora, que tanto nos alegra depois de um dia ou uma longa semana de trabalho, amo vocês! Sem vocês nada disso seria possível!

Saindo da esfera pessoal, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Leonardo De Boni, o famoso “Tchê”, pelos ensinamentos, conversas, discussões, dedicação, honestidade e paciência para aguentar os alunos que argumentam que as medidas de Varredura-Z são “fáceis”. Brincadeiras à parte, mas o pouco que aprendi nestes quatro anos foi graças a ele, desde teoria, instrumentação, análise de dados e escrita científica. Além disso, sempre disposto a ajudar e, diversas vezes, escapava de sua sala para acompanhar o experimento e instruir caso tivesse encontrado alguma dificuldade. Sempre lembro de sua empolgação quando descobríamos algo interessante; era contagiante! Infelizmente não foi desta vez que conseguimos ver um processo óptico não linear de quarta ordem. Tchê, obrigado pelos aprendizados e pela amizade que construímos nestes anos de doutoramento, sou grato por tudo que me ensinou e espero que trilhem um longo caminho de colaboração tanto na vida pessoal quanto na científica.

Ao meu orientador do mestrado, Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas, por ser praticamente um co-orientador do meu doutorado e sempre ter me dado apoio nos trabalhos que desenvolvi neste período. Sou eternamente grato por ter me dado a oportunidade de retomar minha carreira científica em meados de 2017 quando ainda era seu aluno de IC. Obrigado por toda colaboração científica e amizade. A ciência ainda respira neste país graças pessoas como você e o Tchê.

Em especial, ao Prof. Dr. Lino Misoguti pelas discussões tanto em sala de aula quanto na hora de um cafézinho no *hall* da Fotônica que sempre eram proveitosas e rendiam boas ideias. Além disto, também agradeço por me orientar durante duas semanas quando ainda

fazia mestrado na Unifal em um programa de estágio da Fotônica em meados de 2019. Isto, com certeza, foi essencial para ter feito meu doutorado no grupo. Também ao Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça, com quem tive pouco contato, contudo, o pouco que tive, foi sempre proveitoso; além de ser uma pessoa carismática, é um excelente profissional de referência na sua área.

Aos técnicos de laboratório Leandro e Marcos por me proporcionarem inúmeros aprendizados, em especial em eletrônica e montagem de experimentos por praticamente dois anos, durante o estágio PAE da disciplina de laboratório avançado de física. Agradeço também aos professores da disciplina, em particular ao Prof. Dr. Máximo Siu Li e Sérgio Carlos Zílio (tá me devendo uma cerveja, hein Zílião!) com quem tive a honra de colaborar e discutir ideias sobre vários sistemas experimentais e a vida.

Ao técnico do laboratório do Grupo de Fotônica, André Romero, famoso Andretec, por me salvar quando cheguei na Fotônica me ajudando tanto nos softwares de automação quanto a fabricar as peças para os experimentos, queimar os dedos na solda, o famoso *HANDS ON!* Também ao secretário da Fotônica, Daniel Foschini Pereira, pela amizade e por sempre ajudar nos trâmites burocráticos de maneira leve e descontraída.

Por fim, a todos os integrantes do Grupo de Fotônica e grupos colaboradores que de uma certa forma contribuíram tanto de maneira pessoal quanto profissional durante minha fase de doutoramento. Sem sombra de dúvidas, o Grupo de Fotônica, com seu quadro de docentes, técnicos e estrutura, é um dos melhores lugares que um aluno de pós-graduação em Óptica não linear gostaria de estar.

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

“It doesn't matter how beautiful your theory is, it doesn't matter how smart you are. If it doesn't agree with experiment, it's wrong.”

Richard Feynman

RESUMO

SANTOS, C. H. D. **Dispersão da resposta óptica não linear de segunda ordem em materiais orgânicos e inorgânicos:** de sistemas moleculares a supramoleculares. 134p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2024.

O estudo da dependência espectral de uma propriedade óptica não linear de um material é essencial para o avanço e desenvolvimento de novos dispositivos e aplicações. Na literatura existem poucos estudos que reportam a dispersão da resposta óptica não linear de segunda ordem em sistemas moleculares e supramoleculares, o que impossibilita o conhecimento do comportamento espectral de moléculas orgânicas, polímeros e partículas semicondutoras para a elaboração de novas aplicações ou aprimoramento das existentes, como é o caso dos moduladores eletro-ópticos ou microscopia de segundo harmônico. Tendo isto em mente, nesta tese foi desenvolvido um aparato experimental inédito no grupo da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh (HRS) sintonizável de femtossegundos para ser usado na determinação da dependência espectral de distintas classes de materiais. Dessa forma, foi apresentado um estudo da dispersão espalhamento não linear de segunda ordem para as moléculas orgânicas derivados de acetofenona de cinamaldeído, polímeros quirais derivados de trifetilamina e partículas semicondutoras de titanato de bário. Além disso, outras técnicas espectroscópicas lineares e não lineares foram empregadas para a determinação das propriedades fotofísicas dos materiais estudados, e para a caracterização e utilização na simulação de modelos dispersivos e da seção de choque de absorção de dois fótons. Para os sistemas supramoleculares, foram realizadas medidas estruturais, incluindo o espalhamento de luz dinâmico, microscopia de força atômica, varredura eletrônica, Raman etc. Com os resultados obtidos nesta tese, foi possível entender como a modificação estrutural, tanto em sistemas moleculares quanto supramoleculares, pode afetar de maneira significativa a resposta óptica não linear de segunda ordem. Desta maneira, esta pesquisa contribui no avanço de orientar novos estudos que sejam direcionados às estratégias de engenharia e design estruturais, visando aprimorar suas propriedades ópticas não lineares de segunda ordem, em especial, a geração de segundo harmônico.

Palavras-chave: Espectroscopia óptica não linear. Espalhamento hiper-Rayleigh sintonizável. Derivados de acetofenona de cinamaldeído. Polímeros quirais. Partículas de titanato de bário.

ABSTRACT

SANTOS, C. H. D. **Dispersion of the second-order nonlinear optical response in organic and inorganic materials:** from molecular to supramolecular systems. 134p. Thesis (Doctor in Science) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2024.

The study of the spectral dependence of a material's nonlinear optical property is essential for the advancement and development of new devices and applications. There are a few studies in the literature that report the dispersion of second-order nonlinear response in molecular and supramolecular systems, which hinders the understanding of the spectral behavior of organic molecules, polymers, and semiconductor particles for the development of new applications or the enhancement of existing ones, such as electro-optical modulators or second harmonic microscopy. Bearing this in mind, in this thesis, a novel optical setup of tunable femtosecond hyper Rayleigh scattering (HRS) technique was developed for use in determining the spectral dependence of distinct classes of materials. Thus, a study of second-order nonlinear response dispersion was presented for organic molecules derived from acetophenone cinnamaldehyde, chiral polymers derived from triphenylamine, and barium titanate semiconductor particles. In addition, other linear and nonlinear spectroscopic techniques were employed to determine the photophysical properties of the materials studied for characterization and use in the simulation of dispersive models and the two-photon absorption cross-section. For supramolecular systems, structural measurements were also performed, including dynamic light scattering, atomic force microscopy, MEV, Raman, among others. With the results obtained in this thesis, it was possible to understand how structural modification in both molecular and supramolecular systems can significantly affect the second-order nonlinear response. Thus, this thesis contributes to the advancement of guiding new studies aimed at engineering and structural design strategies to enhance their second-order nonlinear optical properties, especially second harmonic generation.

Keywords: Nonlinear optical spectroscopy. Tunable hyper-Rayleigh scattering (HRS). Acetophenone cinnamaldehyde derivatives. Chiral polymers. Barium titanate particles.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Diagrama representativo de diferentes designs de estruturas moleculares, onde as siglas D e A representam, respectivamente, grupos doadores e aceptadores de elétrons e a letra π está associado com o tipo de ligação entre os átomos.....26
- Figura 2 - (a) e (b) são as imagens GSH laterais (x-y) do ligamento iluminadas por excitações, respectivamente, em polarizações circular a esquerda (CE) e circular direita (CD). (c) é a imagem SHG-CD calculada pixel a pixel a partir de (a) e (b) com o software ImageJ. As cores verde e vermelha indicam o valor de SHG-CD com sinal positivo e sinal negativo, respetivamente. (d) a (f) mostram resultados de diferentes ligamentos, demonstrando a reprodutibilidade das respostas de SHG-CD. Todas as barras de escala são de 5 μm . (g) θ é definido como o ângulo entre a orientação molecular do colagénio z e o plano transversal XY. Z indica a direção da excitação. (h) Respostas SHG-CD calculadas em função do ângulo θ29
- Figura 3 - À esquerda, uma ilustração da influência do efeito de confinamento quântico nas propriedades ópticas lineares de absorção e fotoluminescência quando o tamanho da nanopartícula é alterado. À direita, a variação da posição do gap de energia para QDs de diferentes composições..30
- Figura 4 - Estrutura de Ressonância dos três termos da susceptibilidade de segunda ordem.....38
- Figura 5 - Representação de um diagrama de energia com a ilustração e identificação dos parâmetros fotofísicos envolvidos.40
- Figura 6 - Simulação do sistema de dois níveis para o entendimento espectral das partes real e imaginário na composição dos três termos do valor de B_{11} realizada pelo software Matlab. Os valores dos parâmetros fotofísicos adotados para a simulação acima foram: $\omega_{01} = 4.71 \times 10^{15}$ Hz ($\lambda_{01} = 400$ nm), $\mu_{01} = 7D$, $\Delta\mu_{01} = 3.9 D$, $\gamma_{01} = 0.24$ eV.....41
- Figura 7 - Desenho esquemático de um sistema clássico para a geometria na experimento HRS. Em geral, o laser em infravermelho de frequência ω inside em uma solução com a amostra na direção x e a coleta do sinal com o dobro da frequência e feita em 90 graus na direção y.52
- Figura 8 - Esquema do aparato experimental do espalhamento hiper-Rayleigh sintonizável para a medição das não linearidades de segunda ordem.....58
- Figura 9 - Interface do programa desenvolvido em Labview para o controle de aquisição dos dados das medidas de HRS.....59

Figura 10 -	Item a) Ilustração do movimento da amostra em torno da região focal para a técnica de Varredura-Z de fenda aberta. Item b), em vermelho, a variação da cintura do feixe Gaussiano em função da posição Z e em azul, o perfil de intensidade em função da posição Z e em azul, o perfil de intensidade em função da posição Z devido a variação da dimensão da cintura do feixe. No último gráfico, os círculos laranjas representam a curva experimental da Assinatura-Z obtida para uma das amostras estudadas e a linha sólida laranja, o ajuste teórico para a determinação do coeficiente de A2F (α_2). Os parâmetros utilizados para a simulação do item b) foram: $\omega_0 = 20\mu\text{m}$, $\lambda = 800\text{ nm}$, $P = 50\ \mu\text{W}$, $f = 1\text{ KHz}$, $\tau = 150\text{ fs}$.	62
Figura 11 -	Ilustração do aparato experimental simplificado da técnica de Varredura-Z de fenda aberta.	65
Figura 12 -	Estrutura molecular dos (DAC) e suas respectivas nomenclaturas adotadas. As cinco moléculas diferem pela inclusão dos diferentes grupos periféricos adicionados no lado esquerdo do grupo fenil na posição para.	68
Figura 13 -	(a) Indica um exemplo das medições de $I(2\omega)$ vs $I(\omega)$ e os respectivos ajustes quadráticos para a molécula C3 em função da concentração, medidos em 850 nm, em que C1 é a solução mais concentrada. (b) Mostra a dependência linear do coeficiente quadrático com a concentração da amostra para pNA, C3 e C4 no mesmo comprimento de onda. Ambas as barras de erro foram estimadas em 10%.	69
Figura 14 -	Os círculos vermelhos representam a dispersão da hiperpolarizabilidade de primeira ordem β para as cinco amostras obtidos pela técnica sintonizável de femtossegundos HRS, em que, a linha sólida em vermelha é apenas para orientar os pontos experimentais. As linhas pretas sólidas ilustram os espectros experimentais de A1F.	71
Figura 15 -	Espectros de absortividade molar (linhas tracejadas vermelhas), seção de choque experimental de A2F (círculos abertos) e as linhas azuis sólidas representam o ajuste fenomenológico utilizando o modelo SOES para as amostras estudadas.	74
Figura 16 -	Valores da dispersão experimental do coeficiente da hiperpolarizabilidade de primeira ordem (círculos pretos) com os resultados simulados com suas componentes essenciais (linhas tracejadas) para as amostras estudadas.	77
Figura 17 -	(a) Os círculos coloridos representam os valores experimentais de β em função de η para comprimentos de onda de 750, 850, 1000 e 1200 nm para todas as amostras estudadas. As respectivas linhas sólidas representam o ajuste linear que prevê os valores de β em função de η . (b) $d\beta/d\eta$ em função do comprimento de onda de bombeio. Os círculos pretos representam os valores de $d\beta/d\eta$ no comprimento de onda indicado na Figura 15 (a) e a linha vermelha sólida é apenas um guia para observar a tendência dos valores de RA2F.	79

Figura 18 - À esquerda, estrutura supramolecular dos polibinaftalenos quirais funcionalizados com cromóforos. À direita, os diferentes cromóforos funcionalizados ligados à estrutura principal do polímero.....	82
Figura 19 - Espectros da absorvidade molar (linha sólida preta) e a decomposição gaussiana (linha tracejada vermelha) da banda de absorção relativa ao cromóforo para os polímeros estudados.....	83
Figura 20 - Os círculos vermelhos representam a dispersão da GSH em pm/V para os quatro polímeros obtidos pela técnica HRS sintonizável em que a uma linha vermelha sólida é apenas para seguir a tendência dos pontos experimentais	84
Figura 21 - Imagens de AFM dos polímeros estudados. Todas elas mostram uma estrutura de hélice com tamanhos diferentes em concordância com as medidas de DLS.	85
Figura 22 - Os valores de $\chi(2)$ normalizados pelo volume em função do volume (eixo vermelho inferior) e da área/volume (eixo azul superior). Os círculos vermelhos e os triângulos azuis representam os dados experimentais e a linha sólida vermelha apresenta uma tendência linear, indicando outras contribuições para além do aumento do volume. As linhas tracejadas são apenas uma tendência dos pontos experimentais.	86
Figura 23- Simulação da geração do campo óptico em segundo harmônico para a amostra Pol D no comprimento de onda de bombeio de 1200 nm. O item (a) ilustra um mapa de cores da magnitude do campo gerado em 2ω em função da posição da estrutura. O item (b) é um corte no plano $y=0$ que exhibe a oscilação do campo no centro da amostra. O item (c) corresponde a magnitude acumulada do campo em 2ω gerado em toda a estrutura dividida por partes em que os círculos em preto são os valores da integral em cada trecho e linha contínua em azul guia a tendência dos valores. A sigla CESH representa Campo Elétrico em Segundo Harmônico.....	88
Figura 24 - À esquerda, sinal de $I(2\omega)$ normalizado pela intensidade de bombeio para o polímero (A) para as polarizações linear, (CD) e (CE) no comprimento de onda de 900 nm. À direita, o eixo y representa os valores médios em cada polarização de bombeio normalizados pela polarização linear.....	90
Figura 25 - Gráficos da dispersão da AO-GSH para todas as amostras. O eixo azul à esquerda representa os valores de θ^{GSH} e os triângulos azuis são os pontos experimentais. As linhas tracejadas são apenas para representar a tendência dos pontos experimentais. O eixo preto à direita representa os valores de $\chi(2)$, onde os círculos vermelhos e pretos mostram os dados experimentais para, respetivamente, polarizações circulares CD e CE. As linhas sólidas tem a mesma função das tracejadas.....	91
Figura 26 - Gráficos de Rietveld de $44 - 46^\circ$ em 2θ , para diferentes amostras de BaTiO ₃ após tratamento térmico, a) 1000°C, b) 1100°C, e c) 1200°C. d) Deformação da rede e tamanho cristalino em função da temperatura.	96

- Figura 27 - a) Espectros Raman em diferentes temperaturas de calcinação das amostras estudadas. Os espectros Raman de todas as amostras foram ajustados pela sobreposição de funções Lorentzianas (linha azul para a amostra BT10). b) Dependência do deslocamento Raman com a temperatura em 312 cm⁻¹ e 522 cm⁻¹. c) Forma da linha Fano correspondente ao modo assimétrico A1(TO). Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas vermelhas são os ajustes do perfil Fano. O gráfico no canto direito superior representa a dependência da temperatura de 1/|q|. 98
- Figura 28 - a-c) Imagens obtidas da MEV nas dimensões de 5 × 5 μm². Os gráficos no interior são os histogramas correspondentes ao tamanho das partículas para as amostras. d) Sobreposição de vários elementos na imagem de EDS por camadas e imagens de mapeamento de elementos obtidos por EDS-X, em que, em vermelho é representado o elemento Bário, em verde o Titânio e em amarelo o oxigênio. e) Imagem obtida do MET para a amostra BT12. f) Imagem obtida do MET-AR e a imagem interior mostra os padrões da difração de elétrons de área selecionada da fase de perovskita ao longo do eixo da zona [001]. 101
- Figura 29 - a) Representação esquemática dos pós cerâmicos e sua correspondência com a estrutura tetragonal. Os octaedros de TiO₆ estão desenhados a azul, os átomos de bário, titânio e oxigênio estão representados, respectivamente, com círculos verdes, azuis e vermelhos. b) Representação esquemática da montagem experimental mostrando o sinal de GSH para partículas de diferentes tamanhos. c) A dependência quadrática dos sinais de GSH para a intensidade de bombeio para BT10 a λ=1064 nm. d) O coeficiente quadrático em função da concentração para o gráfico do item c). 102
- Figura 30 - a) Valores de dispersão da susceptibilidade óptica não linear de segunda ordem χ⁽²⁾ para BT10, BT11 e BT12. b) Espectros de espalhamento linear Mie para BT10, BT11 e BT12. A linha preta tracejada indica a decomposição gaussiana e a linha sólida colorida apresenta os resultados experimentais. c) FdM do fator R(GSH) em função do comprimento de onda incidente. d) Valores de pico normalizados em volume χ⁽²⁾ em função do volume da partícula e em função da tetragonalidade (os erros experimentais de χ⁽²⁾ e de volume são de, respectivamente, em torno de 10 e 20%). 104

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Os momentos de dipolo (μ e $\Delta\mu$) foram obtidos a partir dos processos de A1F e A2F e utilizados no modelamento do SOS para a seção de choque de A2F. Os fatores de engrandecimento ressonante (RA1F e RA2F) foram calculados através das simulações referentes as eqs. (5.1.1) e (5.1.2).76
- Tabela 2** - Parâmetros de rede refinados e os respectivos parâmetros de qualidade do ajuste de cada refinamento.96

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	21
Capítulo 2 – Uma breve justificativa sobre as classes de materiais estudados	25
2.1 Sistemas orgânicos moleculares π conjugados	25
2.2 Sistemas supramoleculares quirais	27
2.3 Materiais semicondutores de perovskita	29
Capítulo 3 – Fundamentos da hiperpolarizabilidade de primeira ordem e da A2F	33
3.1 Introdução a óptica não linear	33
3.2 Hiperpolarizabilidade de primeira ordem.....	34
3.3 Seção de choque de absorção de dois fótons	42
Capítulo 4 – Técnicas Experimentais de óptica linear e não linear	49
4.1 Espectroscopia de óptica linear	49
4.2 Espectroscopia de óptica não linear.....	50
4.2.1 Espalhamento hiper-Rayleigh.....	50
4.2.1.1 Introdução.....	50
4.2.1.2 Uma breve descrição tensorial de $\chi(2)$	51
4.2.1.3 Técnica experimental para a obtenção da hiperpolarizabilidade de primeira ordem β	54
4.2.1.4 Montagem experimental da técnica de HRS sintonizável.....	57
4.2.2 Absorção de dois fótons	60
4.2.2.1 Introdução.....	60
4.2.2.2 Técnica de Varredura-Z.....	60
4.2.2.2 Aparato experimental da Técnica de Varredura-Z	64
Capítulo 5 - Resultados e Discussões.....	67
5.1 Derivados de acetofenona de cinamaldeído	67
5.1.1 Considerações parciais	80
5.2 Polímeros Quirais derivados de trifetilamina	81
5.2.1 Considerações parciais	93

5.3 Partículas semicondutores de BaTiO ₃	93
5.3.1 Considerações parciais	106
Capítulo 6 - Considerações Finais	107
REFERÊNCIAS	111
APÊNDICE A1	125
APÊNDICE A1.1	126
APÊNDICE B.....	129
APÊNDICE C - PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	132
APÊNDICE C1. PRINCIPAIS TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS	133

Capítulo 1 – Introdução

O estudo da interação da luz com a matéria é, de fato, um dos temas mais relevantes da física devido à quantidade de informação que pode ser extraída e interpretada pela resposta de um meio material após essa interação. A magnitude desta resposta para um determinado campo óptico é proporcional ao módulo da susceptibilidade óptica do material que, em geral, depende do comprimento de onda da interação. Desta maneira, o estudo da dependência espectral visa entender como uma dada resposta do material, perante a interação com a luz como absorção ou espalhamento, se comporta em função do comprimento de onda. Através deste estudo, é possível mapear as regiões espectrais, de modo que essa compreensão se estenda para o desenvolvimento de diversas aplicações que tangem desde dispositivos fotônicos¹ até sondas fluorescentes direcionadas a materiais biológicos².

Além da dependência espectral, a resposta do material devido a sua interação com a luz também pode ser dependente da intensidade incidente. Quando nessa interação o campo óptico da luz incidente no material é muito menor que o campo elétrico interatômico, que é da ordem de $10^8 V/cm$, se está perante ao regime da óptica linear em que a polarização induzida é proporcional ao campo óptico aplicado, sendo responsável por exemplo pelos efeitos de absorção de um fóton e espalhamento Rayleigh. Agora, se esta interação é provocada por um feixe laser com a magnitude do campo óptico da ordem de 10 à 1000 vezes menor que o campo interatômico, apenas obtidos por lasers pulsados, poderá observar-se uma resposta não linear com o campo aplicado, ou seja, a polarização induzida no material passa a responder não linearmente com o campo óptico aplicado, como é o caso dos efeitos de absorção de dois fótons e espalhamento hiper-Rayleigh. Vale a pena ressaltar que alguns efeitos não lineares podem ser vistos com a aplicação de lasers de baixa intensidade devido, por exemplo, aos altos valores das susceptibilidades ópticas não lineares^{3,4} e efeitos de intracavidade^{5,6}.

Um *paper* publicado por Maiman⁷ em 1960 iria marcar uma nova era para o estudo da interação da radiação com a matéria. Ele desenvolveu um instrumento óptico denominado *Laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)*, capaz de gerar radiação eletromagnética com altas intensidades e, assim, possibilitar a obtenção de tais efeitos ópticos não lineares advindo da interação da luz com um meio material. O primeiro efeito não linear a ser reportado na literatura foi a geração de segundo harmônico (em inglês, **S**econd **H**armonic **G**eneration, SHG) em 1961 por Franken e colaboradores⁸ em um cristal de rubi. Este é um

efeito não linear anisotrópico e coerente da luz e está relacionado à susceptibilidade óptica de segunda ordem (χ^2). No ponto de vista da mecânica quântica, dois fótons de frequência ω interagem com o meio, sendo aniquilados para a geração de um fóton com o dobro da frequência incidente 2ω .

Desde então, com os avanços recorrentes tanto no desenvolvimento de lasers estáveis, intensos e em amplificadores paramétricos ópticos (APO) quanto na síntese e engenharia de novos materiais, o interesse do estudo espectroscópico em diversas classes de materiais, em particular, compostos orgânicos⁹⁻¹² e nanocristais semicondutores (NCs)¹³⁻¹⁵ tem sido extensamente realizado ao longo das últimas décadas. O interesse pelos compostos orgânicos vem pelo fato que podem ser sintetizados com inúmeras possibilidades, em especial, com estruturas conjugadas, *push-pull*, alta planaridade, comprimento de ligação e cadeias poliméricas com monômeros quirais com a inclusão de grupos aceitadores e doadores de elétrons, nas quais permitem alcançar valores razoáveis das propriedades ópticas lineares e não lineares¹⁶⁻¹⁹. Por outro lado, os nanocristais semicondutores apresentam o confinamento excitônico que, por sua vez, além de excelentes valores, confere a este materiais, a sintonização de suas propriedades ópticas quanto a sua composição, forma, estrutura e dimensão²⁰⁻²².

Desta forma, visto a dada importância do estudo destas classes de materiais, nesta tese será apresentado um estudo espectroscópico focado na resposta óptica não linear de segunda ordem em sua forma macroscópica e microscópica, respectivamente, na geração de segundo harmônico (GSH) e espalhamento hiper-Rayleigh em três classes de materiais: derivados de acetofenona de cinamaldeído, polímeros quirais derivados do trifenilamina e partículas de BaTiO₃. Como será visto nos próximos capítulos, para alguns destes materiais será realizado estudos adicionais de espectroscopia linear e não linear, como a espectroscopia de UV-Vis e de absorção de dois fótons que, além das caracterizações, também serão aplicadas nas simulações fenomenológicas. Um ponto importante que merece ser destacado é que todas as medidas de espectroscopia não linear realizadas neste trabalho empregaram a aplicação de um laser com duração temporal de femtossegundos. Como ambos os efeitos não lineares estudados nessa tese são puramente eletrônicos, efeitos térmicos, geração de plasma e absorção intrapulso são suprimidos no que infere em resultados mais confiáveis. Além disto, foi implementado de modo pioneiro no grupo, a técnica experimental de espalhamento hiper-Rayleigh (em inglês, *Hyper Rayleigh Scattering technique – HRS technique*) resolvido em comprimento de onda com a utilização de laser de pulsos de femtossegundos.

Para os derivados de acetofenona de cinamaldeído, a proposta foi realizar um estudo da dependência espectral da hiperpolarizabilidade de primeira ordem (β) em função dos diferentes grupos doadores e aceitadores de elétrons adicionados nas regiões periféricas da estrutura principal para a compreensão da relação entre estrutura molecular e resposta óptica não linear. Estes derivados possuem um razoável comprimento de conjugação que, associado aos grupos *push-pull*, permitem otimizar suas propriedades ópticas. Além disto, devido sua estrutura molecular ser similar a da molécula de curcumina, possuem inúmeras aplicações biológicas seguras relacionadas à aplicação em fármacos humanos para o tratamento de diversas enfermidades.

De forma a se obter um maior esclarecimento sobre suas propriedades ópticas, estudos complementares de espectroscopia linear e não linear foram realizados, respectivamente, para a determinação do espectro de absorção de um fóton (A1F) e o espectro da seção de choque de absorção de dois fótons (A2F). Por fim, com o auxílio dos parâmetros fotofísicos obtidos pelo espectro de A1F, foi simulado através de um modelo semi-clássico fenomenológico tanto os espectros da seção de choque de A2F quanto os valores da hiperpolarizabilidade de primeira ordem β .

Em relação aos polímeros quirais derivados de trifetilamina, foi concebido um estudo focado na dependência espectral da GSH em função de diferentes cromóforos conectados a cadeia polimérica principal para diferentes polarizações incidentes. A ideia principal é entender, de fato, além da mudança do cromóforo, como a quiralidade influencia na GSH. Além da grande estrutura macromolecular assimétrica formada pelo polímero, a inclusão destes cromóforos favorece o aumento das não linearidades. Ademais, de modo a buscar uma compreensão mais profunda sobre a GSH, medidas experimentais estruturais, como microscopia de força atômica (AFM) e espalhamento dinâmico da luz (em *inglês*, **Dynamic Light Scattering - DLS**), foram realizadas.

Estudos reportados em filmes finos com esses polímeros revelaram que possuem altos valores da susceptibilidade óptica de segunda ordem em $\lambda = 1064 \text{ nm}$, no qual se tornam excelentes candidatos para a aplicação no desenvolvimento de cristais orgânicos fotônicos ou em microscopia de segundo harmônico. Desta forma, com estes resultados, assim como os obtidos para os derivados de acetofenona de cinamaldeído, espera-se que se torne um guia para conduzir novas estratégias para a obtenção de altos valores tanto em sistemas orgânicos moleculares quanto para macromoleculares.

Por fim, a proposta dessa tese – referente às partículas de BaTiO_3 – foi verificar a dependência espectral da GSH em função do tamanho. Estas partículas foram sintetizadas

pelo método de reação de estado sólido, em que seu tamanho está associado ao tempo e temperatura do processo de calcinação. As amostras estudadas foram calcinadas a uma temperatura de 1000, 1100 e 1200 °C por duas horas, que resultaram no tamanho médio de, respectivamente, 340,430 e 1040 nm confirmados pela microscopia de varredura eletrônica (MVE). Devido às dimensões serem da ordem de centenas de nanômetros, os efeitos de confinamento quântico nas respostas ópticas lineares e não lineares são suprimidos. De modo a entender mais profundamente a relação estrutura e propriedade, medidas estruturais de espectroscopia Raman e difração de raios-X foram realizadas, mostrando que existe uma diferença significativa no tamanho unidimensional do eixo principal (eixo-c) da rede cristalina relacionada à distância da ligação química entre o átomo de Ti e O.

Tendo toda esta descrição em vista, no próximo capítulo é mostrado uma apresentação pormenorizada sobre as classes dos materiais, em que informações específicas sobre suas características estruturais e possíveis aplicações serão expostas. Assim, esta tese foi dividida da seguinte maneira: o segundo capítulo apresenta um estado da arte com as classes de materiais estudadas se subdividindo em sistemas moleculares π conjugados, sistemas supramoleculares quirais e partículas semicondutores e, em seguida, um tópico explicitando a proposta da tese. No terceiro capítulo é abordado os fundamentos teóricos que relatam uma breve introdução a óptica não linear e detalhes sobre as teorias que apoiam o espalhamento não linear de primeira ordem e absorção multifônica do ponto de vista semi-clássico, aplicando a teoria da perturbação dependente do tempo, na qual serão importantes para o entendimento da simulação fenomenológica. O quarto capítulo traz as técnicas experimentais de óptica linear e não linear realizadas neste trabalho, separadas pelos tópicos de espectroscopia linear e não linear. O quinto capítulo é responsável por reportar os resultados obtidos e as discussões sobre os materiais estudados e, por fim, o último capítulo apresenta as considerações finais da tese.

Capítulo 2 – Uma breve justificativa sobre as classes de materiais estudados

2.1 Sistemas orgânicos moleculares π conjugados

A importância em estabelecer uma relação entre estrutura e propriedade é um dos temas mais recorrentes na literatura pelo fato de nortear todo um entendimento sobre como deve ser uma arquitetura molecular que otimize uma determinada resposta do material perante uma interação oriunda de um campo óptico externo. Desta maneira, devido à grande quantidade de estudos teóricos e experimentais reportados sobre as propriedades ópticas não lineares (ONL) de materiais orgânicos, é sabido que algumas modificações estruturais são essenciais para a otimização da resposta ONL. Sendo assim, podemos mencionar alguns mecanismos como: a estrutura π conjugada, o comprimento de conjugação, a adição de grupos aceptores e doadores de elétrons e a alta planaridade.

A estrutura π conjugada está associada à alternância entre as ligações simples, duplas e triplas entre átomos adjacentes de carbono que resulta nos elétrons π se deslocarem por toda a extensão da estrutura na incidência de um campo óptico. Isto, de um modo geral, cria uma delocalização eletrônica favorecendo uma maior deformação da nuvem eletrônica. Além disto, variando este comprimento de conjugação, quando estas estruturas são excitadas por um campo óptico, induz uma transferência de elétrons entre os átomos adjacentes que resulta no aparecimento de cargas opostas nos extremos, ou seja, é gerado um momento de dipolo induzido que é proporcional à quantidade de carga e distância de separação entre elas.

Um estudo realizado por Giesecking *et al.*²³ mostrou que a alternância do comprimento de ligação (*bond-length alternation* – BLA), que é definida como a diferença entre o comprimento médio de ligações carbono-carbono simples e duplas, interfere drasticamente no valor da hiperpolarizabilidade de primeira ordem β . Mantendo o mesmo valor de BLA, contudo, aumentando o tamanho da conjugação e da estrutura de 5 para 9 carbonos no composto de estreptocianina, o valor de β foi multiplicado por 9. Porém, existe um limite em que o aumento do comprimento de conjugação otimiza as respostas ONL e podem variar para cada estrutura molecular. Um processo regressivo conhecido é a distorção de Peierls²⁴, no qual quebra a conjugação da estrutura, diminuindo a delocalização eletrônica e consequentemente as respostas ONL.

Além disto, um outro mecanismo que pode otimizar as não linearidades é a inclusão de grupos ou átomos com caráter doador e aceitador de elétrons nas estruturas moleculares,

denominado como estrutura *push-pull*. A ideia desta inclusão com certa especificidade está associada com o fato de induzir na estrutura o processo de transferência de carga intramolecular. De uma maneira geral, este tipo de estrutura pode se organizar em diferentes arranjos geométricos conforme o ilustrado na Figura 1. Os principais são os de caráter dipolar (linear) $((D, A) - \pi - (D, A))$, quadrupolar (angular) $((D, A) - \pi - (D, A))_2$ e octupolar (trigonal) $((D, A) - \pi - (D, A))_3$, dependendo da arquitetura molecular desejada.

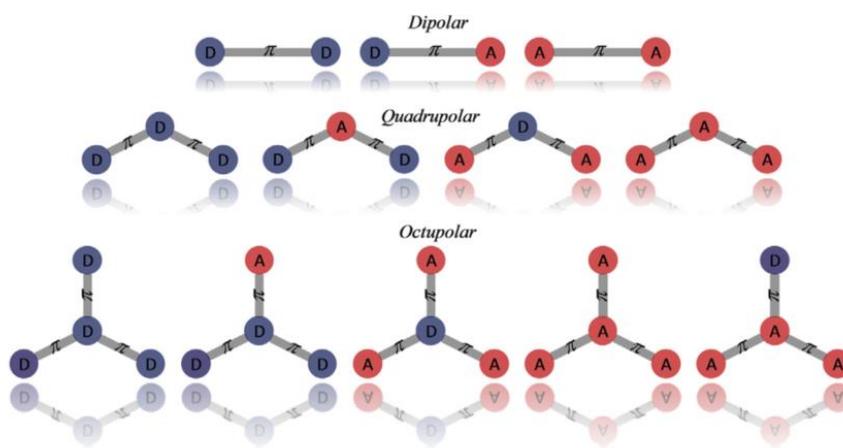


Figura 1 - Diagrama representativo de diferentes designs de estruturas moleculares, no qual as siglas D e A representam, respectivamente, grupos doadores e aceitadores de elétrons e a letra π está associada ao tipo de ligação entre os átomos.

Fonte: VIVAS; DE BONI; MENDONÇA.²⁵

Em um estudo realizado por Rebane e colaboradores²⁶, foi reportado a influência da inclusão de átomos com diferentes forças de caráter doador e aceitador de elétrons em uma estrutura principal formada por um derivado de fluorenil nos valores da seção de choque de A2F. Os resultados mostraram que esses valores podem ser engrandecidos até seis vezes dependendo do átomo incluso na estrutura principal. Contudo, vale ressaltar que, como se trata de um processo de transferência de carga intramolecular, é importante notar que a estrutura favoreça o fluxo de elétrons. Desta forma, em geral é adicionado na estrutura conjugada anéis aromáticos e heterocíclicos que agem com intermediadores neste processo.

Um outro mecanismo que tem um papel fundamental na influência das não linearidades é a planaridade da estrutura. A perda da planaridade está principalmente associada à quebra da conjugação da estrutura que pode acontecer com a inclusão de grupos aceitadores e doadores de elétrons em posições não estratégicas. Um estudo reportado por Lee e colaboradores²⁷ mostrou que em uma estrutura de caráter do tipo dipolar $((A) - \pi - (D))$ dependendo da posição em que os grupos doadores ou aceitadores de elétrons se encontram

na estrutura principal, os valores da seção de choque de A2F podem diminuir em até dez vezes. Os resultados reportaram um significativo decréscimo nos valores do momento de dipolo de transição e permanente entre o estado fundamental e excitado para a amostra que tinha uma menor planaridade, de fato, indicando isto leva a quebra da conjugação da estrutura. Outro resultado relevante ainda neste tópico foi realizado por De Boni e colaboradores,²⁸ que estudaram o efeito da temperatura nos valores da seção de choque de A2F para derivados de azoaromáticos. Os resultados mostraram uma satisfatória diminuição dos valores dos momentos de dipolo de transição do primeiro estado excitado e entre os estados excitados, de modo que a seção de choque de A2F tem uma relação linear inversamente proporcional à temperatura. Isto se deve, pelo fato de que quanto maior a temperatura, maior a torção no ângulo entre o grupo azo e o anel aromático, ocasionando a perda da planaridade que resulta na quebra da conjugação.

2.2 Sistemas supramoleculares quirais

Um determinado sistema orgânico é classificado como quiral quando a sua estrutura molecular não é sobreponível a sua própria imagem especular por quaisquer combinações de simetria e mudanças conformacionais. Para a identificação do centro de quiralidade (carbono-quiral) em cadeias abertas ou fechadas, é necessário notar que o carbono apresente apenas ligações simples e todos os ligantes diferentes entre si. Em um composto quiral cada isômero é denominado de enantiômero em que, por sua vez, são classificados como (R)-enantiômero (direita) e (S)-enantiômero (esquerda). Desta maneira, um composto quiral pode absorver ou espalhar luz com polarização circular à esquerda e direita de forma diferente, dependendo da simetria e composição. Isto, por sua vez, pode ser utilizado na elaboração de estratégias na identificação dos diferentes enantiômeros, visto que alguns fármacos quirais podem ter efeitos deletérios para a saúde humana, conforme foi visto no incidente trágico ocorrido com a taladamida²⁹.

Além disto, do ponto de vista da ONL, o estudo da quiralidade em sistemas supramoleculares, ao longo das últimas décadas, tem ganhado cada vez mais destaque na literatura. Isso por possuírem um alto grau de assimetria estrutural e permitirem diversas arquiteturas estruturais, extensos comprimentos de conjugação e a possibilidade da inclusão de diferentes cromóforos que favorecem o engrandecimento de suas propriedades ópticas não lineares. Em especial, uma estrutura que tem chamado a atenção são os polímeros polidos

periodicamente (em inglês, *poled periodically polymers*)^{30,31}. A ideia principal a ser designada nesse tipo de estrutura é realizar um processo conhecido como quase casamento de fase (em inglês, *Quase-Phase Matching – QPM*), de modo que o sinal da GSH seja intensificado já que para o casamento de fase condições físicas especiais devem ser atendidas.

Logo, por outro lado, devido ao grande avanço da microscopia ONL, em especial a microscopia de GSH, a busca por materiais que tenham biocompatibilidade e alta resposta não linear de segunda ordem são almeçados. A microscopia de GSH que é complementar a de A2F, tem uma boa sensibilidade e seletividade espacial para mapear sistemas biológicos, sendo que a maioria destas macromoléculas ocorrem naturalmente como o ácido nucleico (DNA), proteínas, polissacarídeos são quirais e opticamente ativos.³² Outro ponto importante é que geralmente estes materiais são excitados com comprimento de onda longos (infravermelho próximo) que, além de uma maior penetrabilidade em materiais biológicos, permite um confinamento espacial da excitação devido ao processo ONL.^{33,34} Desta maneira, a quiralidade é introduzida para aprimorar a resposta óptica não linear e acrescentar novos fenômenos ópticos, conforme demonstrado por alguns resultados importantes na literatura^{35,36}. Em particular, a quiralidade desempenha um papel fundamental na geração de imagens em GSH devido à seletividade da interação em função da polarização circular incidente³⁷⁻⁴⁰. Isto, por fim, isto é crucial para fornecer informações sobre a morfologia e a orientação tridimensional das moléculas, incluindo sensores e aplicações ópticas quânticas⁴¹⁻⁴⁴. Uma macroestrutura quiral muito explorada na literatura é o colágeno. O colágeno é uma das proteínas mais encontradas no corpo humano existindo em mais de 28 tipos, em que a mais comum é a do tipo I, por ser a maior constituinte do osso e estar presente em tendões, na pele, córnea, parede das veias arteriais e possuir um papel fundamental na manutenção da homeostase.⁴⁵

Em termos estruturais, o colágeno do tipo I possui uma estrutura tridimensional em formato helicoidal se configurando como uma mola com extensão de centenas de nanômetros e altamente assimétrica, logo, resultando um forte sinal da GSH que a torna essencial para aplicações em imagens de microscopia de GSH em materiais biológicos.^{46,47} Um estudo realizado por Lee e colaboradores⁴⁸ aplicou a técnica de espectroscopia não linear de dicroísmo circular de geração de segundo harmônico (em inglês, *Second Harmonic Generation Circular Dichroism SHG-CD*) para verificar se existe uma diferença significativa na imagem gerada por diferentes polarizações circulares (circular esquerda e direita) com diferentes ângulos de incidência. Os resultados indicaram que, conforme ilustrado na Figura

2, além da resolução espacial sub-micrométrica, ainda é possível inferir sobre a possibilidade de determinar a orientação tridimensional.

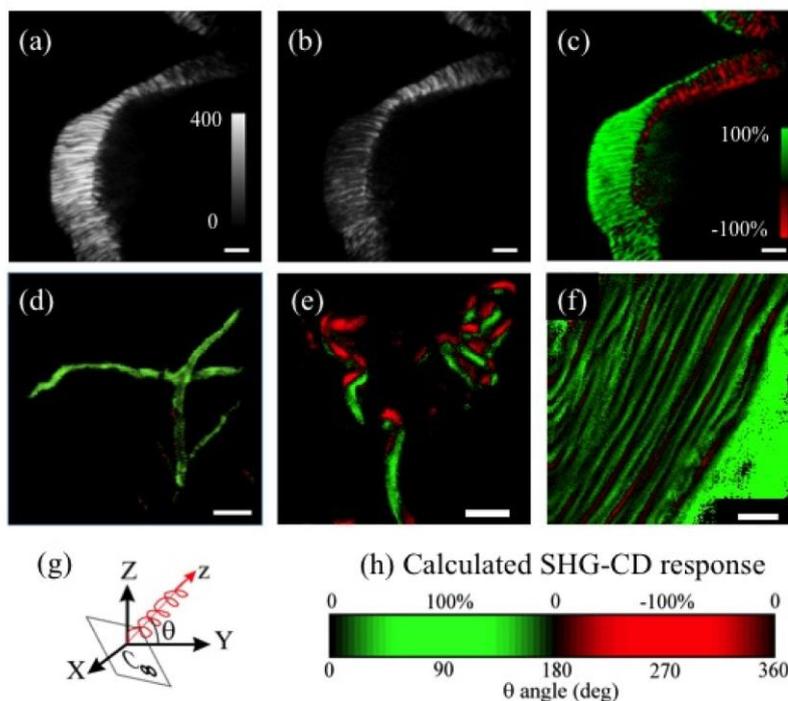


Figura 2 - (a) e (b) são as imagens GSH laterais (x-y) do ligamento, iluminadas por excitações, respectivamente, em polarizações circular à esquerda (CE) e circular à direita (CD). (c) é a imagem SHG-CD calculada pixel a pixel a partir de (a) e (b) com o software ImageJ. As cores verde e vermelha indicam o valor de SHG-CD com sinal positivo e sinal negativo, respectivamente. (d) a (f) mostram resultados de diferentes ligamentos, demonstrando a reprodutibilidade das respostas de SHG-CD. Todas as barras de escala são de 5 μm . (g) θ é definido como o ângulo entre a orientação molecular do colágeno z e o plano transversal XY. Z indica a direção da excitação. (h) Respostas SHG-CD calculadas em função do ângulo θ .

Fonte: LEE *et al.*⁴⁸

2.3 Materiais semicondutores de perovskita

A classe de materiais semicondutores tem sido amplamente reportada na literatura devido a suas inúmeras aplicações relacionadas a tecnologias emergentes como células solares e LEDs⁴⁹⁻⁵⁰. Devido à versatilidade de composições e estrutura cristalina, as propriedades ópticas lineares a não lineares destes materiais podem ser sintonizadas em uma janela óptica que abrange deste o infravermelho médio até o visível⁵¹⁻⁵². Uma subclasse que tem ganhado destaque são as partículas de perovskita que possuem a fórmula química do tipo ABX_3 , na qual sua estrutura cristalina está representada na Figura 3.

A organização tridimensional da estrutura cristalina pode ser descrita como: um cátion na posição A^n nos vértices do cubo (em azul), a posição central do cubo estão ocupados por cátions de átomos B^m (em verde), onde m e n representam o número de cátions de cada átomo em que ($m+n=6$) e, por fim, as faces do cubo são ocupadas por um anião X^{2-} (em amarelo) com menor raio atômico. Estas partículas apresentam altos valores de eficiência quântica de fluorescência e, em especial, são excelentes candidatos para a criação de dispositivos conversores de frequências em segundo harmônico (GSH).^{53,54}

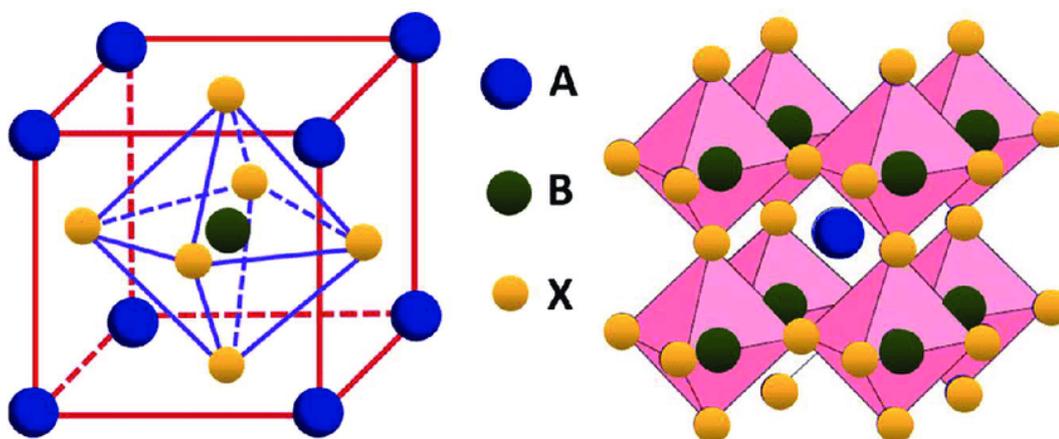


Figura 3 - Diagrama ilustrativo da estrutura cristalina da perovskita que possui a fórmula química ABX_3 .
Fonte: Ref.⁵⁵

Sua aplicação em GSH, de fato, surge pelas partículas de titanato de bário ($BaTiO_3$) e seus derivados apresentaram altos valores de $\chi^{(2)}$, que está associado às condições como a quebra de simetria e distorção da estrutura cristalina. Isto, de certa forma, propõe que estudos quantitativos relacionados à determinação da magnitude da não linearidade de segunda ordem sejam realizados, assim como estruturais que estão conectados com a identificação de simetria no material.⁵⁶ Neste contexto, estas partículas são particularmente promissoras para a bioimagem avançada. Seu alto valor de $\chi^{(2)}$ e biocompatibilidade permitem a geração de imagens com alta resolução e baixa interferência, o que é crucial na investigação e diagnóstico biomédicos.⁵⁷⁻⁵⁸ Este fato destaca a importância do estudo em função do tamanho das partículas de $BaTiO_3$ e da estrutura da rede em aplicações para a GSH. Grange e colaboradores⁵⁹ reportaram um estudo com a aplicação de partículas de titanato de bário com diferentes tamanhos como biomarcadores para o imageamento de um tecido biológico vivo através da microscopia de segundo harmônico. Os resultados demonstraram que partículas com tamanhos de 100 nm e 300 nm utilizadas como marcadores de contraste podem ser detectadas através de 50 μm e 120 μm de profundidade em um tecido da cauda do rato *in vitro* ou *in vivo*

para apenas um comprimento de onda. Desta maneira, isto demonstra a importância em entender como os valores da resposta óptica não linear de segunda ordem se comporta tanto em função do tamanho quanto para cada comprimento de onda de bombeio.

Capítulo 3 – Fundamentos da hiperpolarizabilidade de primeira ordem e da A2F

3.1 Introdução a óptica não linear

As propriedades ópticas estão intimamente relacionadas à resposta eletrônica do material perante à aplicação de um campo óptico. Para intensidades em que este campo é muito inferior ao campo elétrico interatômico, no regime de baixas intensidades, do ponto de vista clássico, ele induz um dipolo oscilante na distribuição eletrônica do material, produzindo pequenos deslocamentos do elétron em torno da sua posição de equilíbrio, representada por um poço de potencial elétrico. Desta maneira, a polarização induzida no meio, P , depende linearmente do campo elétrico aplicado e responderá na mesma frequência do campo elétrico incidente⁶⁰:

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi E(\omega) \quad (3.1)$$

em que ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo, E o campo elétrico aplicado e χ , o tensor de ordem 2 da susceptibilidade elétrica de primeira ordem. O módulo do tensor é responsável pela magnitude da resposta óptica do material e carrega as propriedades lineares convencionais como o processo de absorção de um fóton (A1F), refração e espalhamento⁶¹.

Contudo, em geral, quando se aplica campos ópticos de alta intensidade que podem ser obtidos por lasers de pulsos curtos e ultracurtos, estes dipolos oscilantes irão apresentar maiores amplitudes de oscilação, de modo que os deslocamentos não sejam mais harmônicos e não sejam mais restringidos a pequenos deslocamentos em torno da posição de equilíbrio. Desta maneira, a Eq. 3.1 precisa da adição de termos que contemplem essa perturbação no sistema, logo, a *i-ésima* componente da polarização induzida no material no regime de altas intensidades pode ser descrita em:

$$P_i = \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij} E_j + \varepsilon_0 E_j E_k + \varepsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijk}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (3.2)$$

em que os sub-índices i, j, k representam, respectivamente, as direções x, y e z em coordenadas cartesianas. O primeiro termo representa a polarização linear induzida e os demais a polarização não linear induzida no material⁶². Agora, a polarização não linear

induzida, além de não ter a dependência linear com o campo óptico, pode gerar frequências distintas do campo óptico incidente. Por exemplo, o termo $\chi^{(2)}$, é denominado como tensor de ordem 3 da susceptibilidade óptica de segunda ordem, é responsável pelos efeitos paramétricos de geração de segundo harmônico e soma e diferença de frequências, que são amplamente utilizados em amplificadores paramétricos ópticos. O termo $\chi^{(3)}$, denominado como tensor de ordem 4 da susceptibilidade óptica de terceira ordem, é responsável pelos efeitos de geração de terceiro harmônico, absorção de dois fótons e efeito Kerr óptico⁶².

A polarização induzida, mostrada na equação anterior, é a resposta do meio (conjunto de moléculas/átomos) ao campo óptico aplicado. De modo análogo, pode-se representar a resposta da *i*-ésima componente a nível molecular através da divisão da Eq. 3.2 pela quantidade de entidades microscópicas N formadoras do material:

$$\mu_i = \sum_j \alpha_{ij} f_j + \sum_{jk} \beta_{ijk} f_j f_k + \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} f_j f_k f_l + \dots \quad (3.3)$$

em que α_{ij} , β_{ijk} γ_{ijkl} são, respectivamente, os tensores da polarizabilidade, hiperpolarizabilidade de primeira ordem e da hiperpolarizabilidade de segunda ordem. Como o ente estudado geralmente se encontra em um solvente, o mesmo está exposto a um campo elétrico diferente do aplicado representado pelo módulo de f . Em geral, para soluções, segundo o modelo de Lorentz-Lorenz⁶⁰, o um fator multiplicativo do campo incidente pode variar de 2 até 64, que depende da constante dielétrica do solvente. Como um dos objetivos principais deste trabalho é a determinação espectral da hiperpolarizabilidade de primeira ordem β , este será descrito com mais detalhes na próxima seção.

3.2 Hiperpolarizabilidade de primeira ordem

A hiperpolarizabilidade de primeira ordem é um dos principais focos deste trabalho e está relacionada ao espalhamento não linear em segundo harmônico (para o caso degenerado) incoerente de um único ente molecular. A determinação do espectro experimental, via a nova técnica HRS sintonizável de femtossegundos desenvolvida neste trabalho, associada à simulação através dos parâmetros fotofísicos oriundos de outras técnicas espectroscópicas lineares e não lineares, é fundamental para se obter uma correlação entre dados experimentais e resultados teóricos.

Para a descrição da hiperpolarizabilidade de primeira ordem será utilizado um modelo semi-clássico baseado na teoria da perturbação dependente do tempo. Um dos pontos fundamentais da mecânica quântica é que todas as propriedades de um sistema atômico ou molecular podem ser descritas pela função de onda $\psi(\mathbf{r}, t)$, que é solução da equação de *Schrödinger* dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \quad (3.2.1)$$

em que $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t)$ é o operador hamiltoniano, que representa por \hat{H}_0 o átomo livre e por $\hat{V}(t)$ a interação do átomo com uma dada perturbação externa e λ é um parâmetro contínuo que varia de 0 a 1 que fornece a informação sobre a força da interação e o rastreamento da ordem da perturbação. A perturbação é realizada por um campo óptico externo, ou seja, provocada pela incidência da luz e, desta maneira, $\hat{V}(t) = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \vec{\mathbf{E}}(t)$, sendo $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ o operador momento de dipolo elétrico. Como consequência, a função de onda será modificada podendo ser expandida em uma série de potências em torno de $\lambda = 0$:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi^{(0)}(\mathbf{r}, t) + \lambda \psi^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \lambda^2 \psi^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (3.2.2)$$

Substituindo a Eq. 3.2.2 em 3.2.1 e separando os termos de ordem zero e superiores, tem-se:

$$i\hbar \frac{\partial \psi^{(0)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi^{(0)} \quad (3.2.3)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi^{(N)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi^{(N)} + \hat{V} \psi^{(N-1)}, \quad N = 1, 2, 3, \dots \quad (3.2.4)$$

A Eq. 3.2.3 representa a Eq. de *Schrödinger* de um sistema com a ausência de interação externa e sua solução é bem conhecida:

$$\psi_0(\mathbf{r}, t) = u_g(\mathbf{r}) e^{-E_g t / \hbar}, \quad (3.2.5)$$

A Eq. 3.2.4 pode ser resolvida empregando o fato de que os autoestados de energia de um átomo livre constituem uma base de um conjunto completo de funções que podem ser descritas por uma série. Assim:

$$\psi^{(N)}(\mathbf{r}, t) = \sum_l a_l^{(N)}(t) u_l(\mathbf{r}) e^{-i\omega_l t} \quad (3.2.6)$$

O termo $a_l^{(N)}(t)$ é responsável pela amplitude da probabilidade, em que, na ordem N da perturbação, o átomo se encontra no autoestado de energia l no tempo t . Substituindo a Eq. 3.2.6 na Eq. 3.2.4 e realizando algumas simplificações:

$$\dot{a}_m^{(N)}(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_l a_l^{(N-1)}(t) V_{ml}(t) e^{i\omega_{ml}t} \quad (3.2.7)$$

$$a_m^{(N)}(t) = (i\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^t dt' V_{ml}(t') a_l^{(N-1)}(t') e^{i\omega_{ml}t'} \quad (3.2.8)$$

em que, $\omega_{ml} = \omega_m - \omega_l$ e V_{ml} é o elemento de matriz do termo de perturbação $V_{ml} = \langle m | \hat{V} | l \rangle$.

Para determinar a amplitude $a_m^{(1)}(t)$, é necessário impor uma condição de contorno $a_l^{(0)} = \delta_{lg}$, que fisicamente corresponde a um átomo em seu estado eletrônico fundamental g no termo de ordem zero. Também se define o campo óptico como uma soma discreta com várias frequências:

$$\tilde{E}(t) = \sum_p \mathbf{E}(\omega_p) e^{-i\omega_p t} \quad (3.2.9)$$

assim, utilizando a Eq. 3.2.9 e substituindo no termo perturbativo, tem-se:

$$V_{ml}(t') = -\sum_p \boldsymbol{\mu}_{ml} \cdot \mathbf{E}(\omega_p) e^{-i\omega_p t'} \quad (3.2.10)$$

$$\boldsymbol{\mu}_{ml} = \int u_m^* \hat{\mathbf{u}} u_l d^3r$$

Agora, basta substituir as Eqs. 3.2.10 em 3.2.8 para obter a amplitude de probabilidade responsável pela perturbação de primeira ordem:

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar} \sum_p \frac{\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)}{\omega_{mg} - \omega_p} e^{i(\omega_{mg} - \omega_p)t} \quad (3.2.11)$$

Estamos interessados na correção do termo de segunda ordem, utiliza-se novamente a Eq. 3.2.8 com $N = 2$. Utilizando a Eq. 3.2.11, reajustando os índices e substituindo a Eq. (3.2.8) e integrando, tem-se:

$$a_n^{(2)}(t) = \frac{1}{\hbar} \sum_{pq} \sum_m \frac{[\mu_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)][\mu_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} e^{i(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)t} \quad (3.2.12)$$

O momento de dipolo elétrico do material está intimamente ligado à polarização induzida no material que, por sua vez, está conectado com a susceptibilidade óptica que carrega as propriedades ópticas lineares e não lineares. Assim, de acordo com a mecânica quântica, o valor esperado do momento de dipolo elétrico é dado por: $\langle \tilde{\mathbf{p}} \rangle = \langle \psi | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi \rangle$. Utilizando a Eq. 3.2.2 conforme definido anteriormente, tem-se:

$$\langle \tilde{\mathbf{p}} \rangle = \langle \psi^{(0)}(\mathbf{r}, t) + \lambda \psi^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \lambda^2 \psi^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \dots | \boldsymbol{\mu} | \psi^{(0)}(\mathbf{r}, t) + \lambda \psi^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \lambda^2 \psi^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \dots \rangle \quad (3.2.13)$$

identificando as contribuições de segunda ordem (λ^2):

$$\langle \tilde{\mathbf{p}}^{(2)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi^{(0)} \rangle \quad (3.2.14)$$

em que, $\psi^{(0)}$ é dada pela Eq. 3.2.5 e $\psi^{(1)}$ e $\psi^{(2)}$ são calculadas utilizando as Eqs. (3.2.6), 3.2.11 e 3.2.12. Logo, a contribuição do momento de dipolo elétrico de segunda ordem é dado por:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\mathbf{p}}^{(2)} \rangle = \frac{1}{\hbar^2} \left(\sum_{pq} \sum_{mn} \frac{\mu_{gn} [\mu_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)] [\mu_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} + \frac{[\mu_{ng} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)]^* \mu_{nm} [\mu_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{(\omega_{ng}^* + \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \right. \\ \left. + \frac{[\mu_{ng} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)]^* [\mu_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]^* \mu_{mg}}{(\omega_{ng}^* + \omega_q)(\omega_{mg}^* + \omega_p + \omega_q)} \right) e^{-i(\omega_p + \omega_q)t} \end{aligned} \quad (3.2.15)$$

Para tornar esta expressão um pouco simplificada, foi realizado a troca de sinal de alguns dos termos $\omega_p = -\omega_p$ e $\omega_q = -\omega_q$. Isto é permitido, pois a expressão realiza a soma sobre todos os valores de frequência e, deste modo, cada termo possui a mesma dependência. O momento de dipolo elétrico de segunda ordem também pode ser representado por $\langle \tilde{\mathbf{p}}^{(2)} \rangle = \sum_{pq} \mathbf{p}^{(2)}(\omega_p + \omega_q) e^{-i(\omega_p + \omega_q)t}$. Por outro lado, a definição padrão a i -ésima componente da polarizabilidade microscópica de segunda ordem é dada por:

$$p_i^{(2)} = \sum_{jk} \sum_{pq} \beta_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_p, \omega_q) E_j(\omega_q) E_k(\omega_p) \quad (3.2.16)$$

assim, tem-se que a hiperpolarizabilidade de primeira ordem é dada pela seguinte expressão:

$$\beta_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_p, \omega_q) = \frac{1}{\hbar^2} P_l \sum_{mn} \left(\frac{\mu_{gn}^i \mu_{nm}^j \mu_{mg}^k}{(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} + \frac{\mu_{gn}^j \mu_{nm}^i \mu_{mg}^k}{(\omega_{ng}^* + \omega_q)(\omega_{mg}^* + \omega_p + \omega_q)} + \frac{\mu_{gn}^j \mu_{nm}^k \mu_{mg}^i}{(\omega_{ng}^* + \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \right) \quad (3.2.17)$$

A expressão 3.2.17 para a hiperpolarizabilidade de primeira ordem é, por vezes, chamada de soma de estados ou *sum over essential states* (em inglês, SOES), porque envolve uma soma sobre todos os estados excitados da molécula. Ela também pode ser entendida via diagrama de energia conforme ilustrado na Figura 4, na qual a posição dos níveis m e n está definida para cada termo da equação se tornar ressonante.

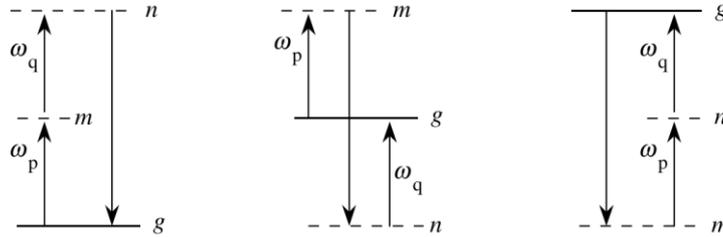


Figura 4 - Estrutura de ressonância dos três termos da susceptibilidade de segunda ordem.
Fonte: BOYD⁶²

Os sub-índices i, j, k nos momentos de dipolo elétrico estão relacionados às coordenadas cartesianas e indicam a direção de oscilação do dipolo. O termo P_l é denominado operador de permutação intrínseca e contabiliza a média sobre todas as permutações de frequências ω_p e ω_q do campo óptico aplicado à permutação simultânea dos índices j e k . Do ponto de vista físico, ele denota que não importa qual a ordem temporal da chegada dos campos ópticos, ou seja: $\beta_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_p, \omega_q) E_j(\omega_q) E_k(\omega_p) = \beta_{ikj}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_p, \omega_q) E_k(\omega_p) E_j(\omega_q)$.

Pelo fato de existirem apenas duas frequências na expressão, existirá apenas uma permutação, tornando a Eq. 3.2.17 com seis termos. Através da aplicação da simetria de Kleinman, na qual os tensores β_{ijk} não dependem da frequência e considerando um processo degenerado ($\omega_p = \omega_q = \omega$), a expressão se reduz em:

$$\beta^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) = \sum_{mn} \frac{\mu_{gn}^i \mu_{nm}^j \mu_{mg}^k}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{(\Omega_{mg} - 2\omega)(\Omega_{mg} - \omega)} + \frac{1}{(\Omega_{ng}^* + \omega)(\Omega_{mg}^* + 2\omega)} + \frac{1}{(\Omega_{mg}^* + \omega)(\Omega_{mg} - \omega)} \right) \quad (3.2.18)$$

em que, $\eta_{nm} = \Delta\mu_{0n}$ se $m = n$ ou $\eta_{nm} = \mu_{mn}$ se $m \neq n$. Note que o termo $\Omega_{(m,n)g} = \omega_{(m,n)g} - i\gamma_{(m,n)g}$ é inserido fenomenologicamente para a expressão não divergir na ressonância e está associado à largura de linha dos estados eletrônicos excitados ($\gamma_{(m,n)g}$ é a meia largura a meia altura do estado excitado m ou n).

Ainda é possível escrever a Eq. 3.2.18 de uma forma um pouco mais simplificada. Note que é possível escrever como uma soma de termos B_{mn} relacionados a uma transição A1F dos níveis de energia m para n . Além disso, os termos B_{mn} são uma multiplicação entre termos dependentes e independentes do campo óptico externo, como na Eq. 3.2.19. Assim, o modelo para a dispersão da hiperpolarizabilidade de primeira ordem pode ser escrito como:

$$\beta(-2\omega; \omega, \omega) = \sum'_{m,n} B_{mn}, \quad (3.2.19)$$

em que,

$$B_{mn}(\omega) = \frac{3\mu_{0m}\mu_{0n}\eta_{nm}}{2(\hbar\omega_{0m})(\hbar\omega_{0n})} \left[\frac{\omega_{0m}\omega_{0n}}{3} \left(\frac{1}{(\Omega_{0m}-2\omega)(\Omega_{0n}-\omega)} + \frac{1}{(\Omega_{0m}^*+\omega)(\Omega_{0n}^*+2\omega)} + \frac{1}{(\Omega_{0m}^*+\omega)(\Omega_{0n}-\omega)} \right) \right] = \beta_0 F(\omega_{0m}, \omega_{0n}, \gamma_{0n}, \gamma_{0m}, \omega) \quad (3.2.20)$$

onde $\beta_0 = 3\mu_{0m}\mu_{0n}\eta_{nm}/2(\hbar\omega_{0m})(\hbar\omega_{0n})$ é o valor estático da primeira hiperpolarizabilidade, no qual ocorre quando o valor de $\beta(\omega)$ tende a $\omega \rightarrow 0$ (ou $\lambda \rightarrow \infty$) e o funcional $F(\omega_{0m}, \omega_{0n}, \gamma_{0n}, \gamma_{0m}, \omega)$ é responsável por computar os termos dispersivos.

Um fato interessante desta expressão é que para moléculas que possuem mais de uma transição eletrônica, essas tendem a ter valores da hiperpolarizabilidade maiores devido à contribuição referente à cada estado excitado. Para este trabalho, as moléculas utilizadas apresentaram um e dois estados excitados e, desta maneira, utilizamos os modelos de 2 e 3 níveis. Assim, para o modelo de 2 níveis (em inglês, *two-level model* – 2LM) tem-se que $m = n = 1$ e $g = 0$ e a expressão apresenta apenas uma componente no somatório:

$$B_{11} = \left(\frac{3\mu_{01}^2 \Delta\mu_{01}}{2(\hbar\omega_{01})^2} \right) \left[\frac{(\omega_{01})^2}{3} \left(\frac{1}{(\Omega_{01}-2\omega)(\Omega_{01}-\omega)} + \frac{1}{(\Omega_{01}^*+\omega)(\Omega_{01}^*+2\omega)} + \frac{1}{(\Omega_{01}^*+\omega)(\Omega_{01}-\omega)} \right) \right] \quad (3.2.21)$$

$$B_{11} = (\beta_0)[F(\omega_{01}, \omega, \gamma_{01})]$$

no qual, quando $\omega \rightarrow 0$, o termo dispersivo se torna $F(\omega_{01}, \omega, \gamma_{01}) = 3/(\omega_{01})^2$, resultando no β_0 . Por isso, como as medidas experimentais de HRS geralmente são realizadas longe da frequência de ressonância, alguns autores na literatura utilizam este modelo simplificado e

também desconsideram a largura de linha para o ajuste teórico^{63,64}. Para o modelo de 3 níveis (em inglês, *three level model* – 3LM), tem-se que $m \neq n$ ($m = 1$ e $n = 2$) e $g = 0$ e a expressão apresenta quatro componentes da somatória:

$$B_{11} = \frac{3\mu_{01}^2\Delta\mu_{01}}{2(\hbar\omega_{01})^2} \left[\frac{(\omega_{01})^2}{3} \left(\frac{1}{(\Omega_{01}-2\omega)(\Omega_{01}-\omega)} + \frac{1}{(\Omega_{01}^*+\omega)(\Omega_{01}^*+2\omega)} + \frac{1}{(\Omega_{01}^*+\omega)(\Omega_{01}-\omega)} \right) \right] \quad (3.2.20)$$

$$B_{22} = \frac{3\mu_{02}^2\Delta\mu_{02}}{2(\hbar\omega_{02})^2} \left[\frac{(\omega_{02})^2}{3} \left(\frac{1}{(\Omega_{02}-2\omega)(\Omega_{02}-\omega)} + \frac{1}{(\Omega_{02}^*+\omega)(\Omega_{02}^*+2\omega)} + \frac{1}{(\Omega_{02}^*+\omega)(\Omega_{02}-\omega)} \right) \right] \quad (3.2.21)$$

$$B_{12} = \frac{3\mu_{01}\mu_{02}\mu_{12}}{2(\hbar\omega_{01})(\hbar\omega_{02})} \left[\frac{(\omega_{01})(\omega_{02})}{3} \left(\frac{1}{(\Omega_{01}-2\omega)(\Omega_{02}-\omega)} + \frac{1}{(\Omega_{01}^*+\omega)(\Omega_{02}^*+2\omega)} + \frac{1}{(\Omega_{01}^*+\omega)(\Omega_{02}-\omega)} \right) \right] \quad (3.2.22)$$

$$B_{21} = \frac{3\mu_{02}\mu_{01}\mu_{12}}{2(\hbar\omega_{02})(\hbar\omega_{01})} \left[\frac{(\omega_{02})(\omega_{01})}{3} \left(\frac{1}{(\Omega_{02}-2\omega)(\Omega_{01}-\omega)} + \frac{1}{(\Omega_{02}^*+\omega)(\Omega_{01}^*+2\omega)} + \frac{1}{(\Omega_{02}^*+\omega)(\Omega_{01}-\omega)} \right) \right] \quad (3.2.23)$$

Um outro modo de entender os parâmetros de entrada envolvidos no modelamento de β é através da Figura 5. Esta ilustra, por meio de um diagrama de energia de três níveis de energia, todos os parâmetros fotofísicos envolvidos. Sendo assim, as equações apresentadas aqui irão ser importantes para simular os espectros da dispersão de β das moléculas orgânicas mencionadas nesse trabalho. Os espectros serão construídos a partir dos parâmetros fotofísicos determinados pela espectroscopia de A1F e A2F, diminuindo ou anulando a quantidade de parâmetros livres. Esse modelamento será fundamental para validar a técnica de HRS sintonizável e descrever por completo os distintos observáveis correlacionados com as propriedades intrínsecas das moléculas.

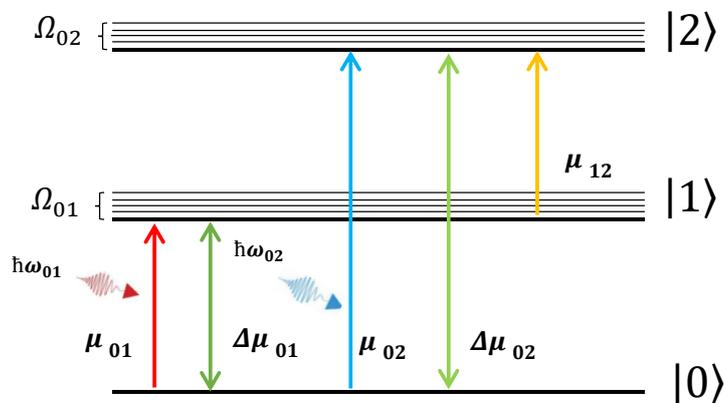


Figura 5 - Representação de um diagrama de energia com a ilustração e identificação dos parâmetros fotofísicos envolvidos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Por outro lado, de modo a entender com respeito sobre a composição dos termos, foi realizada – com o auxílio do software *Matlab* – uma simulação para um sistema de dois níveis (apenas a componente B_{11} da Eq. 3.2.20) com os três termos desmembrados, ou seja, a parte real, imaginária e o módulo e sendo plotadas independentemente para cada termo. Com a utilização arbitrária dos parâmetros fotofísicos indicados na legenda, o gráfico (a) corresponde ao primeiro termo da Eq. 3.2.20. Nota-se que existe uma correspondência do perfil espectral de ambas as componentes com as da susceptibilidade óptica de primeira ordem $\chi^{(1)}$, em que a parte real se assemelha com o índice de refração linear e a imaginária com a absorção linear sendo seu módulo responsável por aproximadamente 93% de toda a magnitude do valor de β no pico. O gráfico (b) e (c) correspondem, respectivamente, ao segundo e terceiro termo da Eq. 3.2.20 e por fim o (d) é o valor em módulo da componente B_{11} . Vale a pena ressaltar que o perfil espectral das componentes B_{mn} (para combinações de $n = m$ e $n \neq m$ com m e n inteiros e maiores que 1 são similares aos reportados na Figura 6, pois os funcionais dos termos que estão no denominador da parte dispersiva diferem apenas pela alternância dos fatores Ω_{mn} .

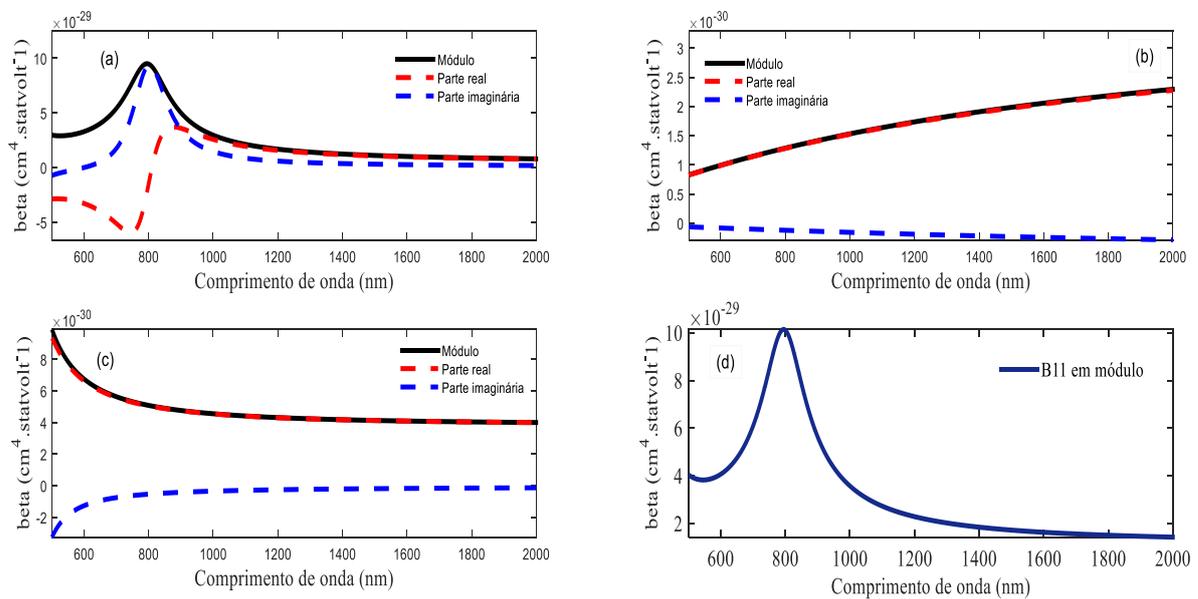


Figura 6 - Simulação do sistema de dois níveis para o entendimento espectral das partes real e imaginária na composição dos três termos do valor de B_{11} realizada pelo software *Matlab*. Os valores dos parâmetros fotofísicos adotados para a simulação acima foram: $\omega_{01} = 4.71 \times 10^{15}$ Hz ($\lambda_{01} = 400$ nm), $\mu_{01} = 7D$, $\Delta\mu_{01} = 3.9D$, $\gamma_{01} = 0.24$ eV.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3 Seção de choque de absorção de dois fótons

Alguns dos principais parâmetros fotofísicos – de materiais que não podem ser determinados diretamente com a A1F – podem ser obtidos com medidas A2F, dos quais revelam posições espectrais das bandas de energia não acessíveis pela A1F, as larguras de linha destas e a sua amplitude. Desta maneira, por exemplo, momentos de dipolo de transição entre estados excitados podem ser determinados indiretamente com essas medidas e a descoberta de estados escuros.

A A2F é um processo não linear relacionado à parte imaginária da susceptibilidade óptica de terceira ordem $\chi^{(3)}$, que surge da interação da radiação com a matéria no regime de altas intensidades do campo óptico em que dois fótons com a metade da energia da transição eletrônica (processo degenerado) são absorvidos no mesmo ato quântico. Um dos parâmetros para quantificar a probabilidade de ocorrer este evento é a seção de choque de A2F (σ_{A2F}). Uma descrição teórica utilizada para a obtenção deste parâmetro é a teoria da perturbação semi-clássica dependente do tempo.

A ideia central é que a seção de choque de A2F é proporcional à taxa de transição eletrônica e esta, por sua vez, depende da população que é promovida do estado fundamental para o estado excitado e, por fim, depende dos coeficientes que descrevem a probabilidade de o elétron ser promovido para um estado excitado. Assim, o hamiltoniano que descreve a interação do sistema atômico com o campo eletromagnético, dado no sistema CGS, é ⁶⁵:

$$H = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 + V_0 - \frac{e}{cm} \vec{E} \cdot \vec{p} \quad (3.3.1)$$

em que V_0 representa o potencial escalar do sistema não perturbado, c é a velocidade da luz, m é a massa do elétron e \vec{p} é o momento do átomo não perturbado. O método perturbativo pode ser aplicado pelas seguintes condições: o termo $\vec{E} \cdot \vec{p}$ é muito menor que o hamiltoniano do sistema não perturbado e que o mesmo aja no sistema por um tempo muito curto. Considerando um campo óptico $\vec{E} = E_0 e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} + \omega t)} \hat{e}$ e a equação mestre da teoria da perturbação dependente do tempo:

$$\frac{d}{dt} C_f^{(N)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_i C_i^{(N-1)}(t) V_{fi}(t) e^{-i\omega_{fi}t}, \quad N = 1, 2, 3 \dots \quad (3.3.2)$$

que pode ser obtida por meio da resolução da equação de *Schrödinger* dependente do tempo na notação de *Dirac*, com a inclusão da perturbação descrita acima. Mais detalhes estão demonstrados no início da seção 3.2. Desta maneira, os coeficientes C_f e C_f , conforme o descrito acima, fornecem a probabilidade de o elétron estar no estado f dado um estado inicial i . O somatório descreve que a soma vem sobre todos os estados eletrônicos permitidos pelo sistema, logo, esta é a explicação do nome do modelo soma de estados ou SOES (em inglês, *Sum Over Essencial States*). Esta equação pode ser usada para encontrar a seção de choque de absorção multifotônica, contudo, iremos apresentar apenas as relações para um e dois fótons. Desta maneira, iremos realizar uma expansão perturbativa destes coeficientes em que o primeiro e o segundo termo estão associados aos processos de A1F e A2F, ou seja, $C_f(t) = C_f^{(0)}(t) + C_f^{(1)}(t) + C_f^{(2)}(t) + \dots$

Para A1F, considerando que na ausência do campo óptico os elétrons se encontram todos no estado fundamental $|g\rangle$ e que haverá α transições permitidas, as condições são $C_i^{(0)}(t) = 1 \rightarrow i = g$ e $C_i^{(0)}(t) = 0 \rightarrow i \neq g$. Substituindo estas condições no campo óptico mencionado na Eq. 3.3.2 e aplicando a aproximação de dipolo elétrico com uma integração em relação ao tempo, tem-se:

$$C_\alpha^{(1)}(t) = \frac{E_0}{\hbar c} \sum_\alpha \omega_{\alpha g} \hat{e} \cdot \langle \alpha | \vec{\mu} | g \rangle \left(\frac{1 - e^{-i(\omega_{\alpha g} - \omega)t}}{i(\omega_{\alpha g} - \omega)} \right) \quad (3.3.3)$$

em que $\vec{\mu} = e\vec{r}$. O termo $\hat{e} \cdot \langle \alpha | \vec{\mu} | g \rangle$, oriundo da perturbação, pode ser reescrito antes da resolução da Eq. 3.3.2 da seguinte maneira: $[\vec{r}, H_0] = \vec{r}H_0 - H_0\vec{r} = \frac{i\hbar}{m}\vec{p}$. Ou seja, $\frac{i\hbar}{m}\langle \alpha | \mu | g \rangle = \langle \alpha | \vec{r}H_0 | g \rangle - \langle \alpha | H_0\vec{r} | g \rangle \rightarrow \langle \alpha | \mu | g \rangle = im\omega_{\alpha g}\langle \alpha | \vec{r} | g \rangle$.

De modo similar, podemos encontrar o coeficiente $C_n^{(2)}$, o qual está relacionado ao processo de A2F. Considerando que não tenha absorção por um fóton, ou seja, o primeiro fóton promove o elétron para um estado virtual e instantaneamente o outro fóton promove o elétron para n estados reais excitados. Substituindo a Eq. 3.3.3 em 3.3.2 para $N = 2$, tem-se:

$$C_n^{(2)}(t) = \frac{E_0^2}{(\hbar c)^2} S_{ng}^{(2)} \frac{1 - e^{-i(\omega_{ng} - 2\omega)t}}{i(\omega_{ng} - 2\omega)} \quad (3.3.4)$$

em que, o termo $S_{ng}^{(2)} = \sum_{\alpha,n} \left[\frac{\omega_{\alpha g} \omega_{n\alpha} (\hat{e} \cdot \langle n | \mu | \alpha \rangle) (\hat{e} \cdot \langle \alpha | \mu | g \rangle)}{\omega_{\alpha g} - \omega} \right]$ é o elemento de matriz que descreve o processo de A2F. Nota-se que, no somatório, entra a contribuição de ambos, o processo de A1F e o de A2F. A contribuição do processo de absorção de um fóton, neste processo, é conhecido como o efeito de engrandecimento ressonante. Uma das explicações físicas para este efeito, de acordo com o princípio de incerteza de Heisenberg, é: quanto menor a diferença de energia entre o estado excitado e o primeiro fóton incidente, maior é a duração do tempo do estado virtual criado. Desta forma, mais fótons são promovidos para este estado virtual quando comparado a estados mais afastados da ressonância, ocasionando um aumento significativo da probabilidade de um outro fóton realizar a transição por absorção de dois fótons.

Outro ponto interessante que aparece nas Eqs. 3.3.3 e 3.3.4 são os valores esperados do momento de dipolo elétrico. Com a análise deste parâmetro, é possível definir, através das paridades das funções de onda dos estados fundamental e excitado, quando estes processos de absorção são permitidos. Isto é conhecido como regra de seleção por transição via dipolo elétrico⁶⁶. Em moléculas com distribuição de cargas centrossimétricas, é possível identificar a paridade da função de onda de ambos os estados eletrônicos, logo, o processo de A1F ocorre se as funções de onda tiverem paridades distintas, ou seja, o termo $\langle \alpha | \mu | g \rangle$ será diferente de zero. Agora para o caso do processo de A2F, o termo $\langle n | \mu | \alpha \rangle \langle \alpha | \mu | g \rangle$ será diferente de zero se ambas as funções de onda tiverem a mesma paridade, ou seja, na banda eletrônica em que a transição por A2F é permitida a A1F é proibida. Caso a distribuição de cargas for não centrossimétricas, a regra de seleção por dipolo elétrico é relaxada, pois as funções de onda dos estados fundamental e excitado podem adquirir quaisquer paridades (mistura de paridades), possibilitando que ocorram ambos os processos de A1F e A2F para a mesma banda eletrônica.

Com os cálculos dos coeficientes $C_{\alpha}^{(1)}$ e $C_n^{(2)}$, agora podemos determinar, respectivamente, a probabilidade dos processos de A1F e A2F, elevando-os ao quadrado:

$$P_{A1F}(t) = \left| C_{\alpha}^{(1)} \right|^2 = \left(\frac{E_0}{\hbar c} \right)^2 \left| S_{\alpha g}^{(2)} \right|^2 4 \frac{\text{sen}^2[(\omega_{\alpha g} - \omega)t/2]}{(\omega_{\alpha g} - \omega)^2} \quad (3.3.5)$$

$$P_{A2F}(t) = \left| C_n^{(2)} \right|^2 = \left(\frac{E_0^2}{(\hbar c)^2} \right)^2 \left| S_{ng}^{(2)} \right|^2 4 \frac{\text{sen}^2[(\omega_{ng} - 2\omega)t/2]}{(\omega_{ng} - 2\omega)^2} \quad (3.3.6)$$

Observa-se que as duas equações acima têm uma dependência temporal, contudo, estamos interessados em estudar o comportamento após o término dos efeitos de absorção, ou seja, um tempo muito maior que a duração do pulso. Desta maneira, tomando $t \rightarrow \infty$ em ambas as equações, tem-se:

$$P_{A1F}(t) = |C_{\alpha}^{(1)}|^2 = \left(\frac{E_0}{\hbar c}\right)^2 |S_{\alpha g}^{(2)}|^2 2\pi t \delta(\omega_{\alpha g} - \omega) \quad (3.3.7)$$

$$P_{A2F}(t) = |C_n^{(2)}|^2 = \left(\frac{E_0^2}{(\hbar c)^2}\right)^2 |S_{ng}^{(2)}|^2 2\pi t \delta(\omega_{ng} - 2\omega) \quad (3.3.8)$$

As probabilidades aumentam linearmente com o tempo, e a função delta indica que as transições são possíveis apenas se a soma das energias dos fótons coincide com a da transição eletrônica. Agora, podemos descrever a dinâmica populacional dos elétrons entre os estados envolvidos, e a equação que relaciona as probabilidades com essa dinâmica é dada por:⁶⁶

$$N_f(t) = N_g(0) |C_f^N|^2 \quad (3.3.9)$$

em que $N_g(0)$ é a população do estado fundamental no tempo $t = 0$ e $N_f(t)$ a população de elétrons no estado final f no tempo t . Outro fator que deve ser levado em consideração é que tanto o laser incidente quanto as moléculas contêm uma largura de linha espectral, e, desta forma, devemos incluí-las na Eq. 3.3.9, assim:

$$N_f(t) = N_g(0) \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} |C_f^N|^2 g_f(\omega_{fg}) g_L(\omega) d\omega_{fg} d\omega \quad (3.3.10)$$

lembrando: $\int_0^{\infty} g_f(\omega_{fg}) d\omega_{fg} = \int_0^{\infty} g_L(\omega) d\omega = 1$, que nada mais é que uma relação de normalização. Nessa Eq., g_f e g_L são, respectivamente, as funções que definem a largura de linha das moléculas e do laser, que em geral é adotado do tipo Lorentziana. Logo, assumindo que as componentes de frequência entre a largura do pulso e do estado eletrônico não interagem entre elas, e a largura espectral do pulso é muito mais estreita que a largura de linha dos estados eletrônicos, então, tem-se:

$$N_{\alpha}(t) = N_g(0) 2\pi t \left(\frac{E_0}{\hbar c}\right)^2 |S_{\alpha g}^{(2)}|^2 g(\omega) \quad (3.3.11)$$

$$N_n(t) = N_g(0) 2\pi \left(\frac{E_0}{hc} \right)^2 \left| S_{ng}^{(2)} \right|^2 g(2\omega) \quad (3.3.12)$$

As seções de choque A1F e A2F têm uma relação direta com taxa de transição eletrônica e com o fluxo de fótons envolvidos, ou seja, $\sigma_{fi}^{(N)} = W_{fi}^{(N)} / \zeta^N$, em que $\zeta^N = nc\omega^2 E_0^2 / 8\pi\hbar\omega$ ⁶⁷. Logo, as taxas de transição podem ser obtidas através das Eqs. 3.3.11 e 3.3.12, assim:

$$W_{\alpha g}^{(1)} = \frac{1}{N_g(0)} \frac{dN_{\alpha}(t)}{dt} = 2\pi \left(\frac{E_0 \omega}{hc} \right)^2 \sum_{\alpha} \left| \hat{e} \cdot \vec{\mu}_{\alpha g} \right|^2 g_{\alpha}(\omega) \quad (3.3.13)$$

$$W_{ng}^{(2)} = \frac{1}{N_g(0)} \frac{dN_n(t)}{dt} = 2\pi \left(\frac{E_0 \omega}{hc} \right)^2 \sum_{\alpha, n} \left| \frac{(\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{n\alpha})(\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{\alpha g})}{(\omega_{ng} - \omega)^2} \right|^2 g_n(2\omega) \quad (3.3.14)$$

tem-se:

$$\sigma_{\alpha g}^{1PA} = \frac{(2\pi)^3}{nhc} \omega \sum_{\alpha} \left| \hat{e} \cdot \vec{\mu}_{\alpha g} \right|^2 g_{\alpha}(\omega) \quad (3.3.15)$$

$$\sigma_{ng}^{2PA} = 2 \frac{(2\pi)^5}{(nhc)^2} \omega^2 \sum_{\alpha, n} \left| \frac{(\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{n\alpha})(\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{\alpha g})}{(\omega_{\alpha g} - \omega)^2} \right|^2 g_n(2\omega) \quad (3.3.16)$$

Contudo, fisicamente, ainda temos uma indeterminação no denominador na frequência de ressonância. Logo, isto pode ser resolvido através da introdução de um termo fenomenológico que descreve a largura de linha do respectivo estado eletrônico (em geral, Lorentziana ou Gaussiana), em que o valor incluso na Eq. 3.3.17 corresponde à meia largura a meia altura ($\Gamma_{\alpha g} = FWHM/2$). E mais, ainda deve se considerar a interação da molécula com o solvente, já que inicialmente foi considerado um campo óptico no vácuo, porém, isto é facilmente corrigido pela introdução do fator de campo local de Onsager, $L = \left(\frac{3n^2}{2n^2+1} \right)$, em que n é o índice de refração do solvente. Desta forma a equação final para a seção de choque de A2F:

$$\sigma_{ng}^{2PA} = 2 \frac{(2\pi)^5}{(nhc)^2} L^4 \omega^2 \sum_{\alpha, n} \left| \frac{(\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{n\alpha})(\hat{e} \cdot \vec{\mu}_{\alpha g})}{(\omega_{\alpha g} - \omega)^2 + \Gamma_{\alpha g}^2} \right|^2 g_n(2\omega) \quad (3.3.17)$$

Por fim, a Eq. 3.3.17 é responsável por fornecer os valores fenomenológicos da seção de choque de A2F. Porém, esta equação ainda pode ser simplificada por considerações especiais provenientes da distribuição de carga da molécula. Lembrando que, para o caso de moléculas com distribuição de carga centrossimétrica, as regras de seleção são fielmente obedecidas e, ainda mais, o valor da diferença dos momentos de dipolo permanente do estado

excitado e fundamental é zero ($\Delta\vec{\mu}_{gn} = 0$). Mais detalhes dos cálculos realizados podem ser consultados nas referências^{25,68}. Desta maneira, considerando um sistema eletrônico com um estado fundamental $|0\rangle$ e dois estados excitados ($|1\rangle$ e $|2\rangle$) e $g_n(2\omega)$ uma largura de linha Lorentziana, os funcionais que descrevem as seções de choque de A2F para moléculas com distribuição de carga centrossimétrica e não centrossimétrica são, respectivamente:

$$\sigma_{A2F}^{CS} = \frac{2}{5} \frac{(2\pi)^5}{(nhc)^2} L^4 \frac{\omega^2}{(\omega_{01}-\omega)^2 + (\Gamma_{01})^2} \left[\frac{|\mu_{12}|^2 |\mu_{01}|^2 (\Gamma_{01})^2}{(\omega_{02}-\omega)^2 + (\Gamma_{02})^2} \right] \quad (3.3.18)$$

$$\sigma_{A2F}^{NCS} = \frac{2}{5} \frac{(2\pi)^5}{(nhc)^2} L^4 \left[\frac{\Delta\mu_{01}^2 \mu_{01}^2 \Gamma_{01}}{(\omega_{01}-2\omega)^2 + \Gamma_{01}^2} + \frac{\Delta\mu_{02}^2 \mu_{02}^2 \Gamma_{02}}{(\omega_{02}-2\omega)^2 + \Gamma_{02}^2} + \frac{\omega^2}{(\omega_{01}-\omega)^2 + \Gamma_{01}^2} \frac{\mu_{12}^2 \mu_{01}^2 \Gamma_{02}}{(\omega_{02}-2\omega)^2 + \Gamma_{02}^2} + \frac{\Delta\mu_{02} \mu_{02} \mu_{01} \mu_{12} \Gamma_{02}}{(\omega_{02}-2\omega)^2 + \Gamma_{02}^2} \right] \quad (3.3.19)$$

Note que a Eq. 3.3.17 é uma soma sobre todos os estados excitados da molécula e, desta forma, quanto mais estados excitados a molécula tiver, mais parâmetros fotofísicos são necessários para um modelamento que descreva de forma correta. Em geral, são utilizadas medidas experimentais para a obtenção destes parâmetros, de modo que se tenha o menor número de parâmetros livres possíveis para um ajuste adequado. Além disso, como as moléculas estudadas nesta tese (derivadas de acetofenona de cinamaldeído) possuem uma distribuição de carga não centrossimétrica e dois estados eletrônicos, a Eq. 3.3.19 ajudará a fornecer os parâmetros fotofísicos restantes para a simulação da dispersão de β e a validação da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh sintonizável. Alguns parâmetros fotofísicos obtidos com a espectroscopia de A2F podem ser não determinados com a de A1F, mas alguns deles são obtidos com ambas a espectroscopias, e, assim, é possível determinar e verificar equivalência dos parâmetros similares obtidos.

Capítulo 4 – Técnicas Experimentais de óptica linear e não linear

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas experimentais que foram aplicadas para a determinação das propriedades ópticas lineares e não lineares das amostras estudadas nesta tese. Para as técnicas de espectroscopia não linear, será descrito uma abordagem detalhada tanto teórica quanto experimental das técnicas HRS e Varredura-Z sintonizável, que são responsáveis, respectivamente, pela determinação das propriedades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem.

4.1 Espectroscopia de óptica linear

Em geral, a maior parte dos estudos que envolvem a determinação das propriedades ópticas não lineares, primeiramente, passam por estudos preliminares para a caracterização de suas propriedades ópticas lineares. Estudos absorptivos lineares, em geral, são utilizados para a definição do comprimento de onda central das bandas de A1F, absorptividade molar, largura de linha e momentos de dipolo de transição. Os emissivos estão associados, por exemplo, com a eficiência quântica de fotoluminescência (em inglês, *quantum yield* – QY), tempo de vida e anisotropia de fluorescência, cálculo da diferença de dipolo permanente entre o estado fundamental e excitado através da técnica de solvatocromismo.

Para a determinação do espectro de A1F foi utilizado um espectrômetro comercial da marca SHIMADZU UV-Vis 1800. Todos os derivados estudados neste trabalho foram dissolvidos em solventes que não absorvem na região do visível e do infravermelho próximo, como o dimetilsulfoxido (DMSO) e diclorometano (DCM) com alto grau de pureza (grau P.A.) com concentrações baixas da ordem de 10^{-4} mol/L através de cubetas de quartzo com o caminho óptico de 2 mm. Com as medidas de absorbância é possível determinar o coeficiente de absorptividade molar através da lei de Beer-Lambert^{69,70}, $A = \epsilon LC$, em que ϵ é o coeficiente de absorptividade molar ($M^{-1}cm^{-1}$), A é a absorbância, L é o caminho óptico dado em cm e C a concentração em $\left(\frac{mol}{L} = M\right)$.

Com estes espectros de absorbância e, posteriormente, ϵ determinado, foi construído o gráfico de ϵ em função da frequência ω , onde, $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, em que c é a velocidade da luz e λ o comprimento de onda com unidades no SI. Assim foram calculados os valores das frequências centrais das bandas de absorção de cada m estado excitado (ω_{0m}) e os momentos de dipolo

de transição utilizando a seguinte equação: $|\mu_{0m}|^2 = \frac{3 \times 10^3 \ln(10) hc}{(2\pi)^3 N_A} \frac{n}{L^2} \frac{1}{\omega_{0m}} \int \epsilon(\omega) d\omega$. Em que μ_{0m} é o momento de dipolo de transição do estado excitado m ($m = 1, 2, 3, \dots$) dado em Debye (D), n é o índice de refração, L é o fator de campo local de Onsager, N_A é o número de Avogrado e $\int \epsilon(\omega) d\omega$ é o valor da integral ϵ em função da frequência ω . Os valores das larguras de linhas foram determinadas pela decomposição Lorentziana/Gaussiana das respectivas bandas de absorções associadas aos estados excitados.

Para as medidas experimentais de fotoluminescência, foi empregado o uso de um espectrofluorímetro comercial da marca HITACHI F-7000 com concentrações por volta de 10^{-6} mol/L para evitar reabsorção da fluorescência. Todas as amostras estudadas nesta tese não apresentaram emissões que são detectáveis ao equipamento utilizado e, logo, não possuem fotoluminescência. Vale a pena ressaltar que para medidas experimentais da hiperpolarizabilidade de primeira ordem (β) e GSH ($\chi^{(2)}$), utilizando a técnica adotada neste trabalho, é essencial que as amostras não tenham fotoluminescência. Por mais que essas medidas são não ressonantes com processo de A1F, pode acontecer que os materiais estudados apresentem valores consideráveis das seções de choque de absorção multifotônica; por exemplo, a seção de choque de A2F pode ocasionar na fluorescência induzida por A2F superestimando os valores de β e $\chi^{(2)}$.

4.2 Espectroscopia de óptica não linear

4.2.1 Espalhamento hiper-Rayleigh

4.2.1.1 Introdução

As primeiras observações experimentais do espalhamento do segundo harmônico molecular ocorreram em 1965 por Terhune e colaboradores⁷¹; foi reportado um sinal de luz a 90 graus com o dobro da frequência do feixe incidente, utilizando um laser de rubi pulsado em uma cubeta com solução. Desde então, vários estudos e técnicas foram propostas para a medição desse espalhamento em soluções. Uma delas é a *Electrical Field Induced Second Harmonic* (EFISH)⁷². A ideia principal desta técnica é orientar as moléculas em um meio líquido através de um campo elétrico externo, contudo, é necessário calcular os campos locais, o momento de dipolo de transição e a hiperpolarizabilidade de segunda ordem γ para se conseguir extrair β e, desta forma, pela dificuldade experimental e acúmulos de erros

experimentais, esta técnica não é muito utilizada. Em contrapartida, foi publicado em 1991 por Clays e Persoons⁷³ a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh (HRS) que iria se tornar a principal para a obtenção de β . Ela possui muitas vantagens em relação ao *EFISH*, como a ausência do cálculo de campos locais, momento de dipolo, hiperpolarizabilidade de segunda ordem e um aparato experimental um pouco mais simplificado. Desta maneira, como este estudo está focado na descrição espectral da não linearidade de segunda ordem, nas próximas três seções serão descritos com mais detalhes a origem tensorial, bem como as metodologias para sua determinação e a montagem experimental realizada.

4.2.1.2 Uma breve descrição tensorial de $\chi^{(2)}$

É sabido que β é o análogo microscópico de $\chi^{(2)}$ e em termos de magnitude, pode ser relacionado com β pela seguinte equação: $\chi^{(2)} = (Nf/\epsilon_0)\beta = A\beta$, em que N é a densidade de moléculas, f é o fator de campo local que depende da constante dielétrica do solvente tanto para o campo incidente quanto espalhado e ϵ_0 é a constante de permissividade elétrica no vácuo. E mais, podemos descrever β por meio de $\chi^{(2)}$ a menos de uma constante. Como $\chi^{(2)}$ é um tensor de terceira ordem, a polarização induzida de segunda ordem para um processo não degenerado em uma dada direção i pode ser escrita como:

$$P_i^{(2)} = \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad (4.2.1)$$

em que os sub-índices i, j, k se referem às coordenadas cartesianas no referencial do laboratório. Desta maneira, para cada direção do vetor polarização tem-se 9 componentes, ou seja, em um sistema tridimensional, esse vetor possui 27 componentes não nulas e podem ser escritas por uma matriz retangular com três linhas e nove colunas:

$$\begin{bmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xzy}^{(2)} & \chi_{xzx}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} & \chi_{xyx}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yzy}^{(2)} & \chi_{yzx}^{(2)} & \chi_{yxy}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & \chi_{zyz}^{(2)} & \chi_{zzy}^{(2)} & \chi_{zzx}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ E_y E_z \\ E_z E_y \\ E_z E_x \\ E_x E_z \\ E_x E_y \\ E_y E_z \end{bmatrix} \quad (4.2.2)$$

Mediante algumas considerações como a simetria de reflexão do plano xz com a aplicação do princípio de Neumann⁷⁴ e a simetria de Kleinman⁷⁵, em que essa pode ser aplicada quando o campo de excitação e espalhado estão longe de alguma transição eletrônica e assumir que o processo seja degenerado, a quantidade de componentes não nulas se reduzem para 10. Ainda assim, estas componentes não nulas podem ser menores levando em conta a simetria do grupo pontual da amostra estudada. Em geral, os sistemas mais estudados são os de caráter dipolar, como os sistemas π conjugados do tipo *push-pull* que possui o grupo pontual C_{2v} , em que a quantidade de componentes não nulas se reduzem a apenas 2 ($\chi_{zzz}^{(2)}$ e $\chi_{xzz}^{(2)}$), onde o laser de incidência é propagado na direção x e a coleta do sinal é realizada da direção y conforme o ilustrado na Figura 7. Mais detalhes sobre os cálculos podem ser encontrados nas referências.⁷⁶

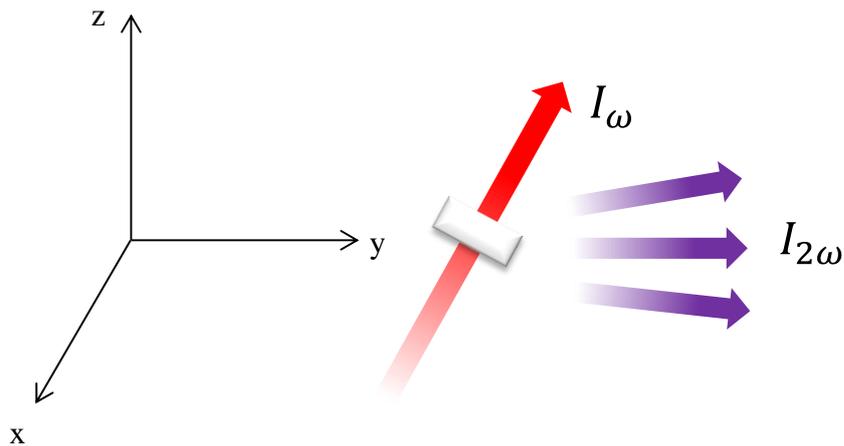


Figura 7 - Desenho esquemático de um sistema clássico para a geometria no experimento HRS. Em geral, o laser em infravermelho de frequência ω incide em uma solução com a amostra na direção x e a coleta do sinal com o dobro da frequência é feita em 90 graus na direção y .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Agora, tendo em vista a definição do caráter tensorial da hiperpolarizabilidade de primeira ordem e que a ideia é que cada ente molecular contribua de forma independente para o sinal gerado espalhado, ou seja, não existe relação de fase entre os entes espalhadores, a intensidade do espalhamento hiper-Rayleigh em um meio solvente é dada por:⁷³

$$I_{2\omega} = \left(\frac{16\pi}{c\lambda^4 r^2} f_{\omega}^4 f_{2\omega}^2 \right) N \langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle I_{\omega}^2 \quad (4.2.3)$$

onde N é a concentração da amostra e f_{ω} e $f_{2\omega}$ são os fatores de campo local, respectivamente, do campo incidente e espalhado. Os *brackets* indicam que é computado o valor médio do

módulo ao quadrado do coeficiente da hiperpolarizabilidade de primeira ordem, λ é o comprimento de onda incidente, r a distância do detector ao centro espalhador e c a velocidade da luz no vácuo.

Desta maneira, $\langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle$ está intimamente conectado as suas componentes tensoriais que, por sua vez, dependem da polarização da luz incidente e espalhada. Contudo, até agora foi descrito as componentes tensoriais para um referencial fixo, ou seja, do laboratório. Assim, é necessário reescrever estas componentes em função do referencial molecular. Adotando um sistema experimental clássico do HRS, conforme o ilustrado na Figura 7, para uma luz que se propaga na direção X, polarizada na direção Z e a luz espalhada na direção Y as componentes tensoriais de β podem ser descritas como⁷⁷

$$\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle = \frac{1}{7} \sum_i \beta_{\text{iii}}^2 + \frac{6}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{\text{iii}} \beta_{\text{ijj}} + \frac{9}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{\text{ijj}}^2 + \frac{6}{35} \sum_{ijk, \text{cyclic}} \beta_{\text{ijj}} \beta_{\text{jkk}} + \frac{12}{35} \beta_{\text{ijk}}^2 \quad (4.2.4)$$

$$\langle \beta_{\text{XZZ}}^2 \rangle = \frac{1}{35} \sum_i \beta_{\text{iii}}^2 - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{\text{iii}} \beta_{\text{ijj}} + \frac{11}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{\text{ijj}}^2 - \frac{2}{105} \sum_{ijk, \text{cyclic}} \beta_{\text{ijj}} \beta_{\text{jkk}} + \frac{8}{35} \beta_{\text{ijk}}^2 \quad (4.2.5)$$

onde os primeiros sub-índices (Z ou X) que aparecem destacado em negrito em β se referem à direção da polarização da luz espalhada (no referencial do laboratório) e i, j, k estão associados ao sistema de coordenadas moleculares. Assim, para o sinal espalhado não polarizado, em que o detector tem a mesma sensibilidade na detecção independente da polarização, a média orientacional de β pode ser descrito como:

$$\langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle = \langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle + \langle \beta_{\text{XZZ}}^2 \rangle \quad (4.2.6)$$

agora, considerando uma molécula polar com simetria C_{2v} , as equações 4.2.4 e 4.2.5 se reduzem e depois substituindo na Eq. 4.2.6:

$$\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle = \frac{1}{7} \beta_{\text{ZZZ}}^2 + \frac{6}{35} \beta_{\text{ZZZ}} \beta_{\text{ZXX}} + \frac{9}{35} \beta_{\text{ZXX}}^2 \quad (4.2.7)$$

$$\langle \beta_{\text{XZZ}}^2 \rangle = \frac{1}{35} \beta_{\text{ZZZ}}^2 - \frac{2}{105} \beta_{\text{ZZZ}} \beta_{\text{ZXX}} + \frac{11}{105} \beta_{\text{ZXX}}^2 \quad (4.2.8)$$

$$\langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle = \frac{6}{35} \beta_{\text{ZZZ}}^2 + \frac{16}{105} \beta_{\text{ZZZ}} \beta_{\text{ZXX}} + \frac{38}{105} \beta_{\text{ZXX}}^2 \quad (4.2.8)$$

Ainda pode-se reduzir um pouco mais a Eq. 4.2.8. Considerando que a componente β_{ZZZ} é muito maior que a β_{ZXX} , que é uma aproximação plausível para moléculas dipolares em que o eixo z está associado ao eixo do dipolo molecular, tem-se que o valor médio orientacional de β em uma molécula com simetria C_{2v} medido em um sistema clássico experimental de HRS é:

$$\langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle = \langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle + \langle \beta_{\text{ZXX}}^2 \rangle \approx \left(\frac{1}{7}\right) \beta_{\text{ZZZ}}^2 + \left(\frac{1}{35}\right) \beta_{\text{ZZZ}}^2 = \frac{6}{35} \beta_{\text{ZZZ}}^2 \quad (4.2.9)$$

Isto mostra porque vários resultados na literatura reportam apenas a componente β_{ZZZ} em seus resultados. Além de ser possível determinar a magnitude do espalhamento, devido ao seu carácter tensorial, também existe a possibilidade de inferir a simetria da molécula com as medidas de HRS. Um parâmetro utilizado para isso é a taxa de depolarização, dado pela letra grega ρ , que é a relação definida por $\rho = \frac{\langle \beta_{\text{ZXX}}^2 \rangle}{\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle}$. No caso de moléculas com simetrias dipolares, o valor de $\rho = \frac{1}{5}$ (vide Eq. 4.2.9), para moléculas octupolares com simetria D_{3h} , $\rho = \frac{2}{3}$. Para se obter esses valores de forma experimental é bem simples. Após a montagem experimental do sistema HRS for finalizado, basta inserir um polarizador de frente ao sistema de detecção. Esta medida se torna essencial quando se precisa identificar, além da magnitude e simetria da molécula estudada, se a origem se trata de um espalhamento não linear de segunda ordem ou a GSH pois, no caso da GSH o valor é de $\rho = 1$.

4.2.1.3 Técnica experimental para a obtenção da hiperpolarizabilidade de primeira ordem β

Conforme mostrado na Eq. 4.2.3, para determinar β é necessário realizar uma montagem experimental em que seja coletado o sinal da luz espalhada em segundo harmônico ($I_{2\omega}$) em função da intensidade do laser incidente do laser (I_{ω}). Note que o termo em parênteses nesta equação é uma constante que depende de fatores geométricos experimentais e o fator de correção do campo local, no qual está associado ao campo experimentado pela molécula ser diferente do aplicado. Desta maneira, caso seja garantido que a medida experimental seja feita sem nenhuma modificação na montagem experimental (mesma

eficiência de coleta e posição da amostra) com o mesmo solvente e no mesmo comprimento de onda para a Eq. 4.2.3 em um sistema molecular pode ser reescrita como:

$$I_{2\omega} = G(\sum_{i=1}^M N_i \beta_i^2) I_{\omega}^2 \quad (4.2.10)$$

onde o fator constante G irá carregar todas as constantes mencionadas no parágrafo anterior e M a quantidade de distintos tipos de espalhadores. Assim, como o solvente também pode gerar o sinal com o dobro da frequência incidente, no caso de um sistema binário com $M = 2$ (molécula + solvente) o sinal total gerado deve ser:

$$I_{2\omega} = G(N_S \langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle_S + N_M \langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle_M) I_{\omega}^2 \quad (4.2.11)$$

Por conveniência, os sub-índices S e M se referem, respectivamente, à contribuição do solvente e da molécula. Na Eq. 4.2.11 ainda temos três variáveis e, desta forma, não é possível determinar o valor de $\langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle_M$, contudo, se for realizado medidas em função da concentração da molécula e caso seja conhecido o valor de $\langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle_S$, então podemos reescrever a Eq. 4.2.11 da seguinte maneira:

$$CQ = \frac{I_{2\omega}}{I_{\omega}^2} = GN_S \langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle_S + G \langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle_M N_M = A + B(N_M) \quad (4.2.12)$$

onde CQ é o coeficiente quadrático obtido por um gráfico padrão parabólico de $I_{2\omega}$ vs I_{ω} . Desta forma, cada concentração terá uma parábola distinta que, por sua vez, quando plotada no gráfico de $\frac{I_{2\omega}}{I_{\omega}^2}$ vs N_M , será obtido uma reta em que o coeficiente linear (A) e angular (B) serão dados por:

$$A = GN_{\text{sol}} \langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle_S \quad \text{e} \quad B = G \langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle_M \quad (4.2.13)$$

com o valor da concentração do solvente e o $\langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle_S$ é possível calcular o fator experimental G e, por fim, calcular o valor de $\langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle_M$. Este método para determinar o valor de β da molécula é conhecido como método da referência interna (em inglês, *Internal Reference Method* – IRM); foi primeiramente proposto por Clays e Persons⁷³ em 1991 e contava com o cálculo de β do solvente por outros métodos experimentais ou teóricos. Apesar desta

metodologia precisar apenas do conhecimento prévio de $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_S$, que pode ser retirado por técnicas experimentais como o *EFISH*, acabou caindo em desuso. Um dos principais motivos é a incerteza gerada no cálculo do fator experimental G , pois o coeficiente linear B é da ordem de dezenas e o termo $N_{sol} \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_S$ na ordem de $10^{-40} \text{ cm}^{-3} \text{ esu}^2$.

Uma possibilidade de contornar este problema é a utilização do método da referência externa (em inglês, *External Reference Method – ERF*).^{78,79} Neste método, o qual será utilizado neste trabalho, em vez de referenciar a hiperpolarizabilidade de primeira ordem do solvente, é utilizada a do soluto já conhecido em um determinado solvente, ou seja, uma referência externa. Desta forma, é necessário fazer uma medida de uma molécula cujo valor de $\langle \beta_{HRS} \rangle_{ref}$ é conhecido e uma com o $\langle \beta_{HRS} \rangle_M$ desconhecido em função da concentração dos solutos (ambos preferencialmente no mesmo solvente), mantendo as mesmas condições experimentais para manter o valor de G constante. As medidas de ambas as moléculas resultam em duas retas distintas cujos seus coeficientes angulares são proporcionais aos valores de $\langle \beta_{HRS} \rangle_{ref}$ e $\langle \beta_{HRS} \rangle_M$ logo:

$$CQ = \frac{I_{2\omega}}{I_{\omega}^2} = G \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_{ref} N_{ref} = B_{ref} N_{ref} \quad (4.2.14)$$

$$CQ = \frac{I_{2\omega}}{I_{\omega}^2} = G \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_M N_M = B_M N_M \quad (4.2.15)$$

$$\langle \beta_{HRS} \rangle_M = \sqrt{\frac{B_M}{B_{ref}}} \langle \beta_{HRS} \rangle_{ref} \quad (4.2.16)$$

em que B_M e B_{ref} são, respectivamente, os coeficientes angulares do ajuste linear do gráfico do coeficiente quadrático em função da concentração do soluto da amostra desconhecida e conhecida. Caso a medida não seja feita com o mesmo solvente, deve-se introduzir o termo de correção de campo local para corrigir o valor de $\langle \beta_{HRS} \rangle_M$ em sistemas moleculares. Isto é feito pela introdução de um termo multiplicativo na Eq. 4.2.16 dado por: $\sqrt{\frac{F_{ref}}{F_M}}$, onde, $F_{ref} = \left(\frac{(n_{ref}(\omega))^2 + 2}{3} \right)^4 \left(\frac{(n_{ref}(2\omega))^2 + 2}{3} \right)^2$ e $F_M = \left(\frac{(n_M(\omega))^2 + 2}{3} \right)^4 \left(\frac{(n_M(2\omega))^2 + 2}{3} \right)^2$ e n_{ref} e n_M , são respectivamente, os índices de refração da amostra de referência e da amostra desconhecida. O método da referência externa elimina a necessidade de usar o coeficiente linear e minimiza as incertezas experimentais. Este método ganhou notoriedade e é amplamente usado na literatura quando comparado ao IRM. Em geral, a amostra de referência utilizada depende da região espectral de interesse em calcular a hiperpolarizabilidade de primeira ordem, contudo,

para a região entre 700 nm e 1500 nm, a para-nitroanilina (pNA) tem sido a mais utilizada na literatura, tendo vários resultados em função do solvente no comprimento de onda de 1064 nm⁸⁰⁻⁸³ e alguns modelos fenomenológicos que resolvem espectralmente estes valores⁸⁴.

4.2.1.4 Montagem experimental da técnica de HRS sintonizável

Como um dos resultados principais desse trabalho de doutoramento, aqui, descrevemos de forma simplificada a montagem experimental da técnica HRS utilizada neste estudo, inédita em nosso laboratório. Primeiramente, após distintos testes de lentes, detectores, filtros etc, bem como a melhor automação do aparato experimental e programação dos softwares de aquisição e de análise dos dados, a técnica final segue a seguinte descrição dos componentes. Em especial, esta foi pensada para ser operacional em um laser *Pharos (Light Conversion)* de pulsos ultracurtos com largura temporal de 190 fs, operando no comprimento de onda de 1030 nm e taxa de repetição de 7.5 kHz. No caso, esse laser bombeia um amplificador paramétrico óptico (APO) (*Orpheus*), que permite sintonizar comprimentos de onda de 210 a 2600 nm.

Primeiramente, como apresentado na Figura 8, o feixe que sai do APO incide em um polarizador (banda larga) para garantir uma polarização única e fixa do feixe. Com essa polarização definida, uma lâmina de $\lambda/2$ (banda larga) é inserida em seguida para girar a polarização do feixe incidente de forma automatizada por um motor de passos. Após a lâmina, um segundo polarizador (banda larga) é usado permitindo a passagem apenas da projeção vertical da polarização (Z). Essa combinação lâmina e polarizador permite o controle preciso da potência do feixe que chega na amostra e mantém sempre a mesma polarização incidente vertical na amostra. Um divisor de feixe é colocado logo a seguir do segundo polarizador e serve para direcionar uma parte do feixe (aproximadamente 5% da potência incidente) para um detector de referência (Silício ou Germânio) da *ThorLabs*. A outra fração do feixe é direcionada para dois espelhos que são utilizados para alinhar o feixe no sistema de medida do HRS, ou seja, a posição de incidência do feixe na amostra. Uma lente cilíndrica com focalização de 15 cm é inserida para focalizar o feixe na amostra, pois este tipo de focalização aumenta a área de irradiação diminuindo a intensidade e aumentando a quantidade de centros espalhadores. Além disto, devido às altas intensidades alcançadas por lasers ultracurtos, este tipo de focalização evita a geração de luz branca.

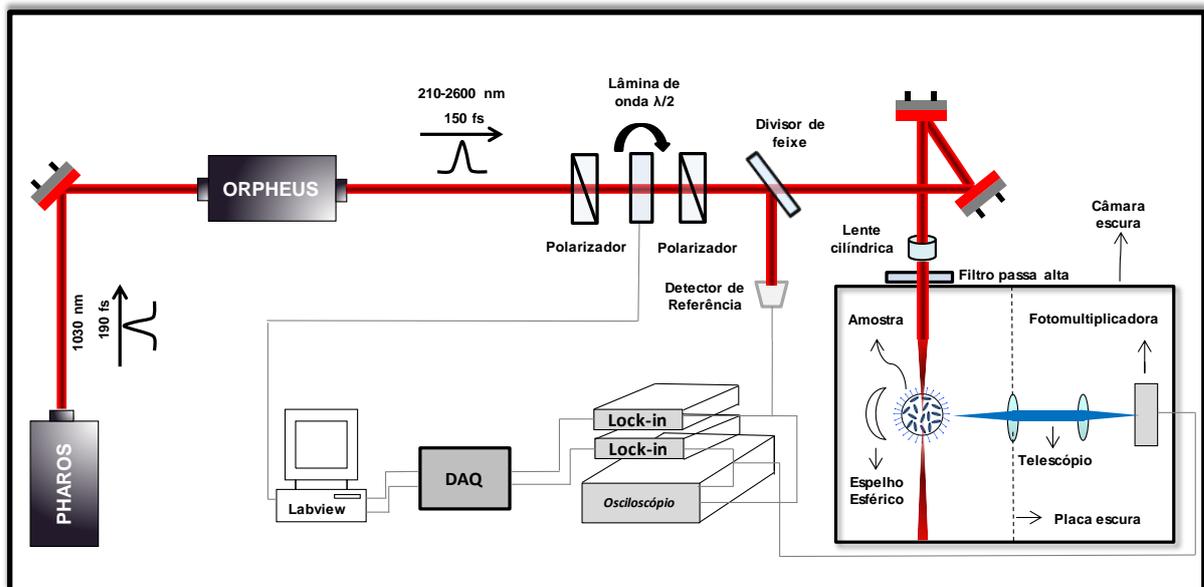


Figura 8 - Esquema do aparato experimental do espalhamento hiper-Rayleigh sintonizável para a medição das não linearidades de segunda ordem.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como a intensidade do sinal do espalhamento hiper-Rayleigh é muito baixa, segundo Terhune e colaboradores,⁷¹ a eficiência gerada neste espalhamento é de 10^{-13} e desta forma se faz necessário a utilização de uma fotomultiplicadora com um sistema de telescópio e espelho para maximizar a captação do sinal gerado. Em adição, são utilizados amplificadores *lock-ins* na detecção do sinal de referência e espalhado para a amplificação dos sinais e aumento da relação sinal/ruído. Esse sistema permite a realização de inúmeras médias por pontos experimentais durante o experimento e graças a alta taxa de repetição do laser.

A quantidade de médias por pontos experimentais está relacionada à taxa de repetição e tempo de integração dos amplificadores que quanto maior a taxa de repetição e o tempo de integração maior a quantidade de médias por pontos experimentais. Todo o experimento e aquisição dos dados é automatizado e controlado por um programa desenvolvido no *Labview* com sua interface de interação ilustrada na Figura 9.

Um cuidado adicional que deve ser tomado nesta técnica é que, conforme descrito, o espalhamento não linear é muito baixo, e a fotomultiplicadora opera com alta sensibilidade. Logo, todo o sistema contendo a amostra e coleta está dentro de uma caixa escura, evitando assim a captação de sinais externos que interfiram no sistema de detecção. As medidas são sempre feitas com as luzes do ambiente desligadas, mesmo não existindo diferença no sinal com elas ligadas ou desligadas, mostrando o isolamento obtido com a caixa escura. Na entrada da caixa fechada é utilizada uma janela composta por um filtro passa alta, que serve para filtrar comprimentos de ondas oriundos do meio externo, permitindo apenas a passagem

do laser. Outro ponto importante é a posição do porta amostra e da sua cubeta, que devem sempre ser as mesmas, pois qualquer modificação na posição da cubeta pode causar diferenças nos ângulos de espalhamento e caminhos ópticos diferentes do sinal, logo, isto resulta na mudança do constante experimental G , comprometendo os resultados da medida.

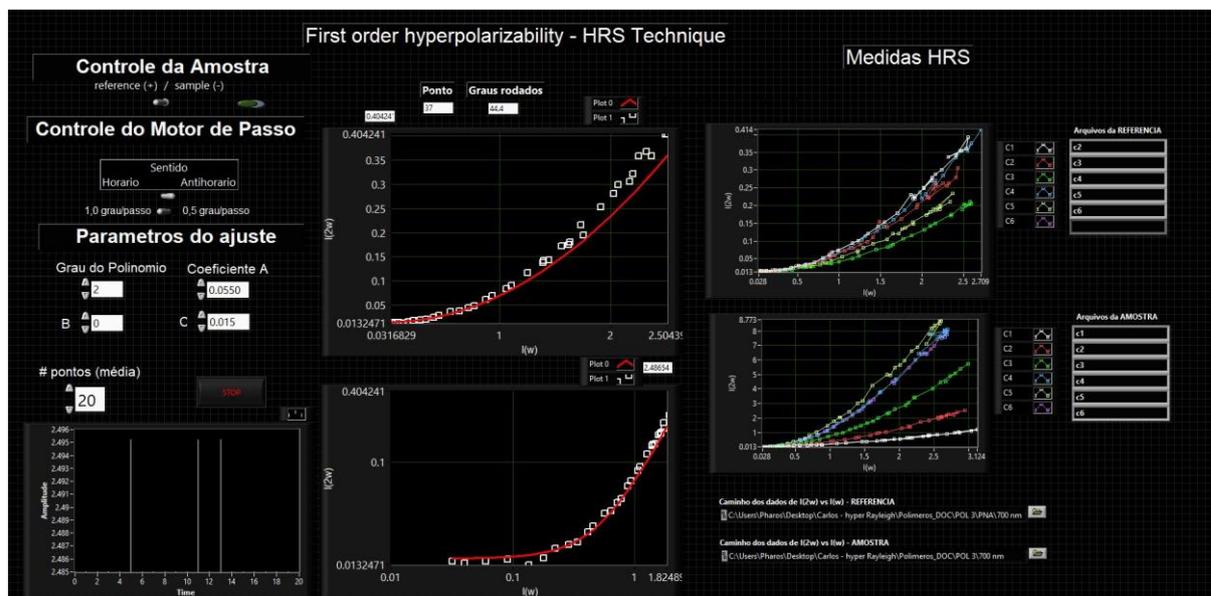


Figura 9 – Interface do programa desenvolvido em Labview para o controle de aquisição dos dados das medidas de HRS.

Fonte: Elaborada pelo autor .

Desta forma, foi elaborado, por meio de uma impressora 3D, um porta amostra que permite apenas uma posição de encaixe da cubeta de 1 cm e foi otimizado para que as medidas sejam realizadas com apenas 1 ml de amostra. Além disto, é indicado que seja realizada a filtragem das soluções com filtros com poros de algumas dezenas de microns, para eliminar as partículas de impurezas. Quando é utilizado pulsos ultracurtos, devido à alta intensidade, estas partículas podem causar diversos efeitos espúrios, como espalhamentos indesejáveis e geração de segundo harmônico na interface da cubeta e geração de plasma.

Esta montagem experimental foi a utilizada para as medidas das não linearidades de segunda ordem dos derivados estudados nesse trabalho. Esta se mostrou estável, de fácil operação e rápida aquisição dos dados devido à alta taxa de repetição do laser e do sistema de aquisição e amplificação do sinal. Cada curva do sinal de $I(2\omega)$ por $I(\omega)$ obtida possui entre 30 e 45 pontos de intensidade e leva em torno de 2 minutos. Cada um desses pontos é a média de aproximadamente 10000 pulsos. Além disso, a técnica se mostrou uma alternativa para medições da fluorescência induzida pela absorção multifotônica e também pode ser explorada por outros integrantes do grupo nesse sentido.

4.2.2 Absorção de dois fótons

4.2.2.1 Introdução

A A2F está ligada ao processo de interação não linear da luz com a matéria em que dois fótons, não necessariamente com a mesma energia, são absorvidos pelo material no mesmo ato quântico, acessando um estado eletrônico real. Como se trata de um processo óptico não linear que envolve a parte imaginária da susceptibilidade óptica de terceira ordem, a sua probabilidade de ocorrência é muito baixa, em geral, é necessário a aplicação de campos ópticos de altas intensidades. Este processo foi proposto teoricamente por Marie Göppert-Mayer⁶⁵ em 1931, contudo, experimentalmente foi observado por Kaiser e Garrett⁸⁵ em 1961, após o desenvolvimento de lasers de alta intensidade. Além disso, a eficiência da A2F varia em função do comprimento de onda de excitação, tal como acontece com o A1F. Por exemplo, a taxa de transição da A2F aumenta com o quadrado do número de fótons incidentes na amostra por unidade de área por unidade de tempo. Esta dependência não linear da intensidade é crucial para muitas aplicações que envolvem a A2F devido ao confinamento espacial da excitação.

Por exemplo, quando um feixe de luz é intensamente focado num meio material, o processo não linear só ocorrerá no volume focal (voxel), ou seja, onde a intensidade é tão elevada quanto possível. Esta propriedade inerentemente tridimensional (3D) serve de base a várias aplicações tecnológicas. Desde então, o processo de A2F tornou-se uma ferramenta essencial para múltiplas aplicações, tais como limitadores de potência óptica,⁸⁶ microscopia de fluorescência com excitação de dois fótons⁸⁷, armazenamento óptico 3D⁸⁸ e terapia fotodinâmica⁸⁹ (PDT). Assim, na próxima seção serão descritos os detalhes teóricos e experimentais sobre a técnica de varredura-Z, que foi utilizada nesta tese para a obtenção dos valores da seção de choque de A2F para os derivados estudados.

4.2.2.2 Técnica de Varredura-Z

Para a determinação de parâmetros fotofísicos não observados pelas técnicas de espectroscopia linear, e sim observados pela espectroscopia não linear, como a absorção de dois fótons, a técnica de Varredura-Z foi empregada neste para auxiliar na caracterização da seção de choque de A2F das amostras estudadas e na obtenção dos parâmetros de entrada na simulação dos espectros de dispersão de β . A técnica de Varredura-Z é bem conhecida e foi

desenvolvida em 1989 por Sheik Bahae e colaboradores⁹⁰ para a determinação do índice de refração não linear n_2 e das absorções não lineares. O princípio desta técnica se baseia na coleta da variação da transmitância da luz em relação à posição Z da amostra. No experimento de Varredura- Z de fenda aberta (em inglês, *open aperture*) é medido a potência total transmitida, de um feixe gaussiano focalizado, por uma amostra que se move ao longo do seu eixo de propagação Z do feixe laser.

Para a eliminação de efeitos ópticos lineares, a potência transmitida para a amostra em uma dada posição z é dividida pela potência transmitida quando a amostra está distante do foco, em que os efeitos não lineares não estão presentes, ou seja, a transmitância normalizada é dada por: $T(z) = \frac{P(z)}{P(z_\infty)}$. Assim, o resultado observado é uma curva da transmitância normalizada em função da posição Z da amostra. Para um material que apresente o processo de A2F, o coeficiente de absorção total do material depende da intensidade aplicada, ou seja:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I \quad (4.2.17)$$

onde, I é a intensidade do laser de bombeio, α_0 é o coeficiente de absorção linear e α_2 o coeficiente de absorção de dois fótons. Desta maneira, no ponto focal, a intensidade do feixe é máxima, pois a cintura do feixe (ω_0) é mínima e, para o caso de um processo de A2F (valor positivo de α_2), a transmitância do feixe será a mínima. Desta forma, monitorando a mudança na transmitância do feixe à medida que a amostra é transladada em torno do plano focal, gera-se uma assinatura de varredura- Z de fenda aberta, conforme ilustra a Figura 10. Nesta figura, o item (a), é ilustrado o feixe laser pulsado Gaussiano focalizado por uma lente convergente, na qual é gerada uma região com um perfil de intensidade espacial na direção Z simétrica em relação ao ponto focal.

Esse perfil de intensidade advém do fato em que a dimensão da cintura do feixe se altera em função da posição- Z , que acarreta em diferentes intensidades em cada ponto da região de interação, conforme mostra a linha vermelha da figura supracitada, no item (b). Logo, obtém-se um perfil de intensidade com a máxima intensidade localizada no foco ($z=0$) conforme o ilustrado na linha em azul na Figura 10, item (b). Por fim, item (c) da Figura 10 demonstra a assinatura- Z de fenda aberta (círculos laranjas) e a linha sólida na mesma cor, o ajuste teórico sobre os pontos experimentais para a obtenção do coeficiente de A2F.

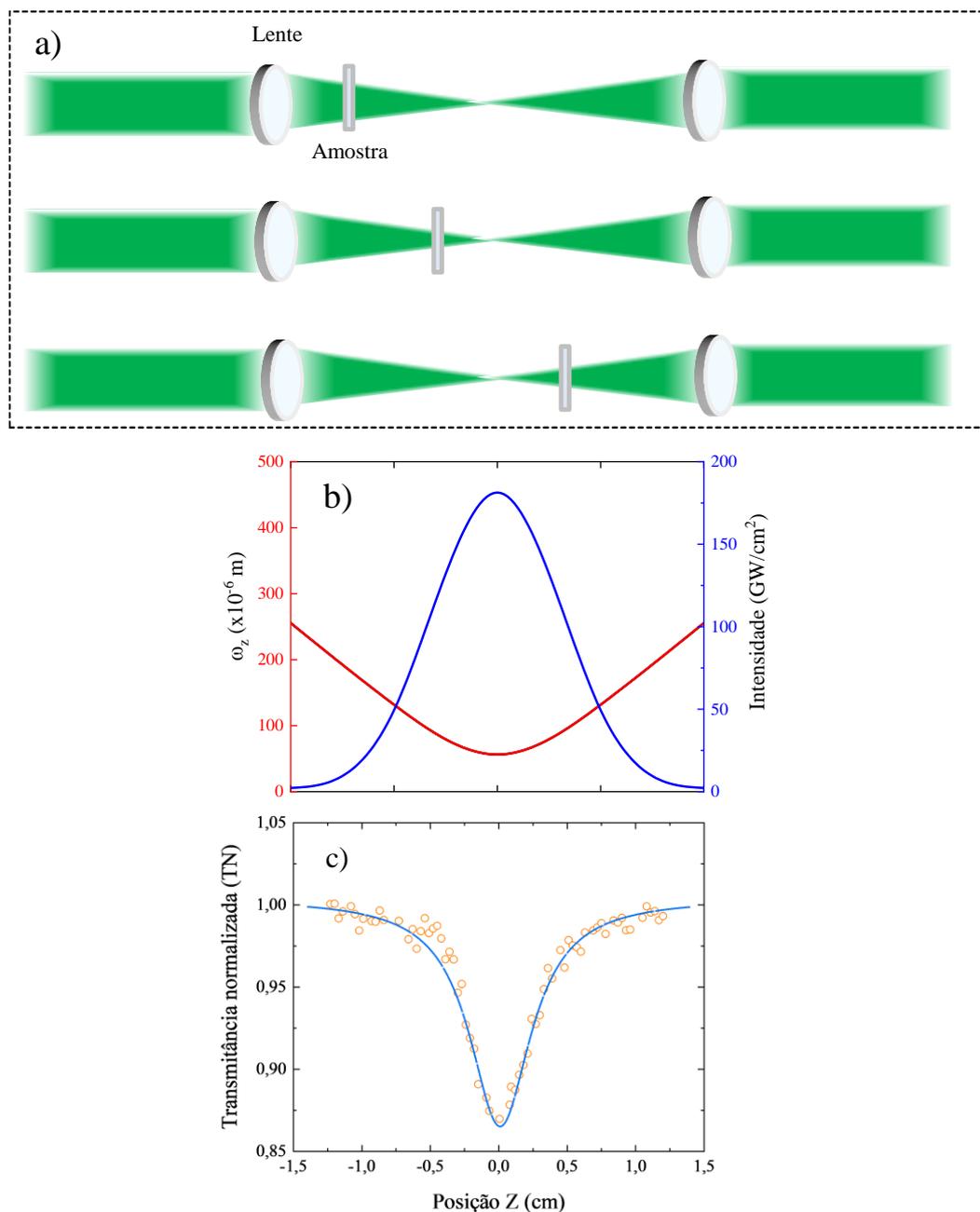


Figura 10 - Item a) Ilustração do movimento da amostra em torno da região focal para a técnica de Varredura-Z de fenda aberta. Item b), em vermelho, a variação da cintura do feixe Gaussiano em função da posição Z e em azul, o perfil de intensidade em função da posição Z devido à variação da dimensão da cintura do feixe. No item c), os círculos laranjas representam a curva experimental da Assinatura-Z obtida para uma das amostras estudadas e a linha sólida laranja, o ajuste teórico para a determinação do coeficiente de A2F (α_2). Os parâmetros utilizados para a simulação do item b) foram: $\omega_0 = 20\mu\text{m}$, $\lambda = 800\text{ nm}$, $\bar{P} = 50\mu\text{W}$, $f = 1\text{ KHz}$, $\tau = 150\text{ fs}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As equações que regem a variação da cintura do feixe Gaussiano e intensidade serão demonstradas nos cálculos a seguir. Agora, a ideia é encontrar o funcional que descreve de forma teórica a curva experimental obtida pela técnica de Varredura-Z. Assim, como se trata de um processo absorptivo, de fato, devemos começar por uma equação que relacione a

absorção de luz em um meio material. Desta maneira, pela lei de Beer-Lambert, a variação de intensidade em função da posição z da amostra é dada por:

$$\frac{dI(z,r,t)}{dz} = -\alpha_0 I(z,r,t) - \alpha_2 I^2(z,r,t) \quad (4.2.18)$$

em que a solução da Eq. 4.2.18 é dada por:

$$I_s(z,r,t) = \frac{I_E(z,r,t)}{\sqrt{1+\alpha_2 L I_E(z,r,t)}} \quad (4.2.19)$$

onde $I_s(z,r,t)$ e $I_E(z,r,t)$ são respectivamente as intensidades de saída e entrada da amostra e L é a espessura da cubeta. No caso de uma intensidade de perfil gaussiano, que é a mais utilizada para a técnica de Varredura-Z, a Eq. (4.2.19) fica:

$$I_s(z,r,t) = \frac{I_0 e^{-\frac{2r^2}{\omega_z^2}} \frac{\omega_0^2}{\omega_z^2}}{\sqrt{1+\alpha_2 L I_0 e^{-\frac{2r^2}{\omega_z^2}} \frac{\omega_0^2}{\omega_z^2}}} \quad (4.2.20)$$

em que z é a posição da amostra, r é a coordenada radial do feixe, $\omega_z^2(z) = \omega_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)$, onde ω_z e ω_0 estão relacionados à cintura (raio) do feixe em uma posição z qualquer e no foco e $z_0 = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}$, conhecido como comprimento de Rayleigh. Logo, é necessário encontrar a transmitância normalizada e, desta maneira, basta integrar a Eq. 4.2.20 em uma área de circular. Calculando a integral, temos que a potência de saída após o processo de A2F é dado por:

$$P(z,t) = P_0(t) e^{-\alpha_0 L} \frac{\ln(q_0(z,t)+1)}{q_0(z,t)}, \text{ onde } q_0(z,t) = \frac{I_0(0,0,t) \alpha_2 L \omega_0^2}{I_0(0,0,t) \omega_0^2 / \omega_z^2} \quad (4.2.21)$$

Assim, $P_0(t) = \frac{\pi}{2} I_0(0,0,t) \omega_0^2$. Contudo, como o sinal está associado com a energia total transmitida normalizada, primeiramente deve-se dividir a Eq. 4.2.21 pelo termo que é absorvido pela amostra pelo processo de absorção linear ($e^{-\alpha_0 L}$). Então, a transmitância é normalizada através da integração das potências de saída e entrada, ou seja, $TN(z) =$

$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} P(t)dt}{\int_{-\infty}^{\infty} P_0(t)dt}$. Assim, a equação de transmitância normalizada para o processo de absorção de dois fótons é:

$$TN(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}q_0(z,0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln(1 + q_0(z,0)e^{-\tau^2}) d\tau, \text{ onde } q_0 = \alpha_2 I_0 L \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right) \quad (4.2.22)$$

em que $I_0 = 0.92 \left(\frac{4\bar{P}}{\pi^{1.5}\tau f(\omega_z^2(z=0))}\right)$ representa a intensidade de um feixe gaussiano no centro do feixe e na posição focal, \bar{P} é a potência média antes da focalização, τ é a duração temporal do pulso e f a taxa de repetição do laser. Deste modo, uma vez que uma assinatura de Varredura-Z de absorção é obtida, o coeficiente de A2F (α_2) pode ser encontrado através do ajuste da Eq. 4.2.22 aos dados experimentais. A seção de choque de A2F, σ_{A2F} , pode ser obtida por meio da expressão $\sigma_{A2F} = \hbar\nu\alpha_2/N$, em que N é o número de moléculas/cm³ e $\hbar\nu$ é a energia do fóton. Geralmente, σ_{A2F} é expresso em unidades de Göppert-Mayer (GM), com $1 \text{ GM} = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{moléculas}^{-1} \text{ fóton}^{-1}$.

4.2.2.2 Aparato experimental da Técnica de Varredura-Z

O aparato experimental para as medidas de absorção não lineares é apresentado na Figura 11 e é constituído por um laser *Pharos* de pulsos ultracurtos com largura temporal de 190 fs, operando no comprimento de onda de 1030 nm e taxa de repetição de 1 kHz, que bombeia um APO (*Orpheus*), permitindo sintonizar comprimentos de onda de 210 a 2600 nm. Este feixe passa por um polarizador e dois espelhos dielétricos que separam e deixam propagar apenas os comprimentos de onda de interesse. Um filtro espacial é utilizado para que o modo espacial seja gaussiano (TEM₀₀). Desta maneira, o feixe é direcionado para o experimento, em que é utilizado um divisor de feixes para desviar uma parte deste para o detector de referência (aproximadamente 5% da potência incidente) e a outra porção passa por um conjunto de polarizadores para o controle da potência na amostra. Uma lente convergente de distância focal $f = 15 \text{ cm}$ é utilizada para focalizar o feixe no ponto $z = 0$, onde o local do sistema de translação horizontal (eixo Z) é controlado via computador pelo software *Labview*, juntamente com a aquisição dos dados. Após o feixe passar pela amostra, é direcionado para o detector do sinal mediante uma lente convergente. São utilizados amplificadores *lock-in* tanto no sistema de detecção do sinal de referência quanto no sinal gerado pela Varredura-Z para a amplificação dos sinais, realização de médias e o aumento da relação sinal/ruído.

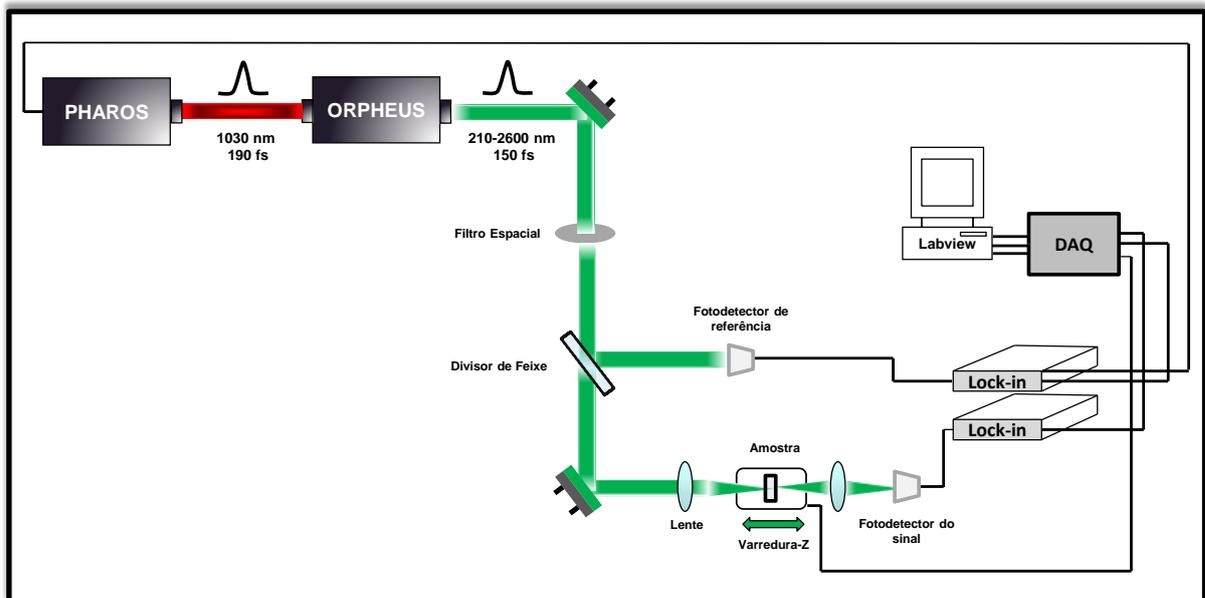


Figura 11 - Ilustração do aparato experimental simplificado da técnica de Varredura-Z de fenda aberta.
 Fonte: Elaborada pelo autor.

Capítulo 5 – Resultados e Discussões

Por fim, o presente capítulo se refere aos resultados obtidos para amostras estudadas nesta tese. Em sequência, será apresentado os resultados para as moléculas orgânicas derivados de acetofenona de cinamaldeído, para os polímeros quirais derivados de trifetilamina e, por fim, as partículas semicondutoras de titanato de bário.

5.1 Derivados de acetofenona de cinamaldeído

Nesta seção serão apresentados os resultados espectroscópicos lineares e não lineares obtidos para os derivados de acetofenona de cinamaldeído. Na sequência, será apresentada uma breve introdução sobre estes derivados, bem como sua estrutura molecular, seus espectros de absorção linear e a dispersão de β obtida pela técnica HRS sintonizável de femtossegundos, a descrição do modelo fenomenológico de dois e três níveis para a simulação da dispersão de β , os espectros da seção de choque de absorção de dois fótons e o resultado do modelamento via SOES, os resultados da simulação dos modelo fenomenológico aplicado para a dispersão de β e, por fim, uma análise sobre a sobre os valores de β com a elaboração de uma figura de mérito para um melhor entendimento sobre a relação estrutura e propriedade.

Os derivados de acetofenona de cinamaldeído (DAC) são precursores na síntese de moléculas com o potencial de atividades biológicas, em que a sua estrutura molecular é semelhante à da curcumina, um polifenol natural que é considerado um fitoquímico seguro. A curcumina apresenta várias propriedades farmacológicas, tais como atividades anti-inflamatórias, anti-cancerígenas e antioxidantes⁹¹⁻⁹⁷. Além disso, este tipo de estrutura molecular pode ser de grande interesse para aplicações ópticas não lineares devido à sua elevada flexibilidade de síntese em termos de comprimento de conjugação e a inclusão de grupos aceitadores e doadores de elétrons^{98,99} que podem aumentar a sua resposta óptica não linear.

Desta maneira, foi realizado um estudo espectroscópico linear e não linear em cinco DAC que apresentam a mesma estrutura molecular principal mas com a inclusão de diferentes grupos aceitadores e doadores de elétrons em uma de suas extremidades com menor comprimento de conjugação. A estrutura molecular destes derivados pode ser descrita como sendo dois anéis aromáticos unidos por um grupo carbonila $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ insaturado de cinco

carbonos (reação de condensação aldólica entre os grupos acetofenona e cinamaldeído). A Figura 12 traz as informações a respeito da nomenclatura adotada para cada amostra estudada e seu respectivo grupo aceitador ou doador de elétrons incluso na estrutura.

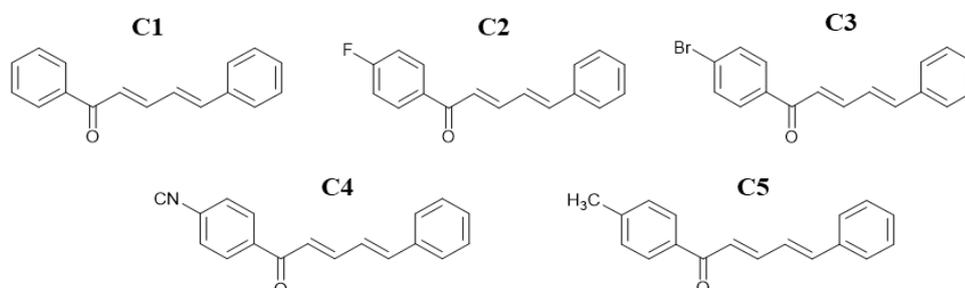


Figura 12 - Estrutura molecular dos (DAC) e suas respectivas nomenclaturas adotadas. As cinco moléculas diferem pela inclusão dos diferentes grupos periféricos adicionados no lado esquerdo do grupo fenil na posição *para*.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Mais detalhes sobre a síntese dos DAC estão nas referências^{100,101}. Além disto, vale a pena ressaltar que estas amostras foram sintetizadas e enviadas pela colaboradora, Prof. Dr.^a Maria Amparo F. Faustino, da Universidade de Aveiro (Portugal). A Figura 13 ilustra os espectros A1F (linhas sólidas) e $\beta(\lambda)$ (símbolos, medidos de 750 nm a 1200 nm com passos de 50 nm para as cinco amostras). Os resultados dos espectros de A1F exibem que todas as amostras são transparentes para comprimentos de onda superiores a 420 nm, demonstrando que não existe A1F na região em que foram realizadas as medidas da hiperpolarizabilidade de primeira ordem. Além disso, pode-se observar uma banda de absorção de menor energia localizada em 350 nm para todos os derivados, que está relacionada com a parte conjugada molecular mais longa dos derivados, neste caso, o cinamaldeído.

Sem considerar a amostra C1, as outras amostras apresentam uma banda de absorção adicional em torno de 270 nm, que é causada pela presença dos grupos doadores e aceitadores de elétrons no lado esquerdo da acetofenona. O coeficiente máximo de absorção molar (ϵ) é de cerca de $3 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para a banda de absorção de mais baixa energia, observada em todas as moléculas. Para a segunda banda de absorção, ϵ varia de aproximadamente $0.9 - 1.8 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, de acordo com a força dos grupos doadores ou aceitadores de elétrons. Além disto, é importante mencionar que todas as amostras não mostram qualquer presença de fotoluminescência.

Para determinar a magnitude da hiperpolarizabilidade de primeira ordem, foi utilizado o método da referência externa, conforme o descrito na seção 4.2.1.3. Foram realizadas várias medições considerando a amostra de referência e os DAC, ambos dissolvidos em DMSO puro. Como exemplo de curvas experimentais típicas de HRS, na Figura 13a, pode-se ver a dependência quadrática do $I(2\omega)$ com $I(\omega)$ para várias concentrações da amostra C3, medidas com um feixe de laser de bombeio à 850 nm. Além disso, na Figura 13b, os coeficientes quadráticos ($I(2\omega)/I^2(\omega)$) são representados em função da concentração das amostras C3, C4 e pNA, mostrando um comportamento linear esperado para esta medição. Com os ajustes lineares (linhas sólidas) é possível extrair o valor dos coeficientes angulares e calcular os valores de $\beta(\lambda)$, no qual os valores de $\beta(\lambda)$ para o pNA foram obtidos de Sciuti *et al.*⁸⁴.

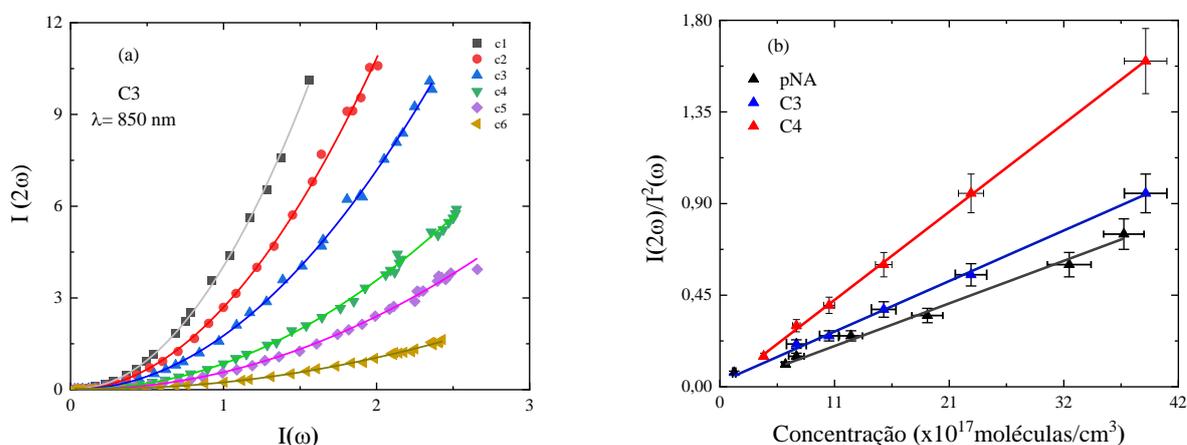


Figura 13 - (a) Indica um exemplo das medições de $I(2\omega)$ vs $I(\omega)$ e os respectivos ajustes quadráticos para a molécula C3 em função da concentração, medidos em 850 nm, em que C1 é a solução mais concentrada. (b) Mostra a dependência linear do coeficiente quadrático com a concentração da amostra para pNA, C3 e C4 no mesmo comprimento de onda. Ambas as barras de erro foram estimadas em torno de 10%.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Sendo assim, todos os valores obtidos estão representados na Figura 14 (círculos vermelhos). Observa-se que existe uma absorção linear do espalhamento gerado em 2ω , logo, as curvas experimentais de $I(2\omega)$ devem ser corrigidas pela seguinte equação: $I_{2\omega}^{corrigido} = \frac{2 \times I(2\omega)^{medido}}{10^{-0.5Abs(\lambda)} + 10^{-1.5Abs(\lambda)}}$, onde, $Abs(\lambda)$ é o valor da absorbância para o comprimento de onda gerado em 2ω para uma cubeta de 1 cm de caminho ótico. É possível observar que os valores de $\beta(\lambda)$ tendem a aumentar à medida que o comprimento de onda do laser se aproxima da absorção linear da molécula. De fato, observa-se um crescimento monotônico da magnitude de β a partir da região do infravermelho até a região do visível para todas as amostras. Além

disto, para comprimentos de onda inferiores a 850 nm, β aumenta consideravelmente quando comparado com os restantes. Estes comprimentos de onda são o dobro dos comprimentos de onda de A1F, o que pode indicar que o segundo harmônico espalhado gerado está a ser engrandecido por uma transição permitida pelo processo de A2F. Os maiores valores de β para todas as moléculas são observados em 750 nm. É possível notar que as moléculas contendo os grupos aceitadores ou doadores de elétrons também apresentam valores maiores quando comparadas com a molécula C1 sem nenhum grupo. O maior valor observado em C4 é aproximadamente duas vezes maior que C1.

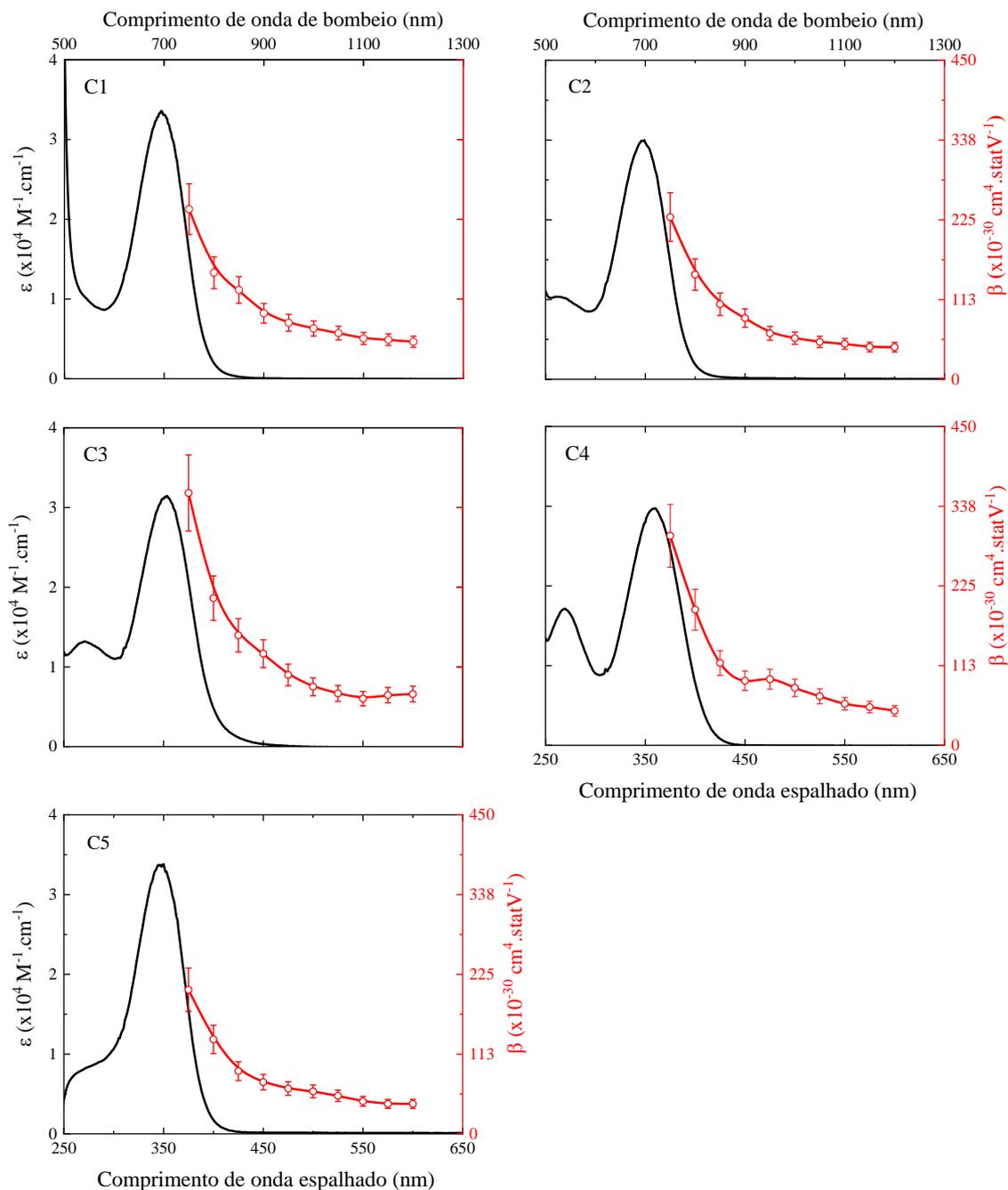


Figura 14 - Os círculos vermelhos representam a dispersão da hiperpolarizabilidade de primeira ordem β para as cinco amostras obtidos pela técnica sintonizável de femtossegundos HRS ,em que a linha sólida em vermelha é apenas para orientar os pontos experimentais. As linhas pretas sólidas ilustram os espectros experimentais de A1F.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Além disso, quando excitadas em torno de 1200 nm, todas as moléculas aumentam ligeiramente a magnitude de β quando comparadas com C1. Ambas as características são explicadas com base nos estados eletrônicos de energia. O aumento dos valores de β para todos os derivados em comparação com C1 pode ser entendido pela presença das duas bandas de A1F. A amostra C1 possui apenas uma banda A1F na mesma região e as menores

magnitudes β . Contudo, em relação às amostras C2, C3, C4 e C5, o aumento da magnitude da dispersão do segundo harmônico molecular pode ser atribuído a maior amplitude da banda de A1F de maior energia que depende dos grupos aceitadores e doadores de elétrons ligados na posição *para* ao anel fenílico da acetofenona. A presença da banda de maior energia está diretamente relacionada a uma diminuição da simetria de carga na molécula de acetofenona, originando um acoplamento adicional entre a radiação e as moléculas.

Para esclarecer melhor os resultados, foi utilizado uma simulação fenomenológica aplicando o modelo de Soma sobre os Estados Essenciais para descrever os espectros experimentais da hiperpolarizabilidade de primeira ordem,⁹⁸ considerando sistemas de dois (estado fundamental e um estado excitado - 2LM) e de três níveis (um estado fundamental e dois estados excitados - 3LM)^{63,84,102}, respectivamente, para C1 e para as demais amostras. Para isso, foi assumida a condição em que todas as moléculas estudadas apresentam simetria do tipo C_{2v} (taxa de despolarização $\rho = \frac{\langle \beta_{zzz}^2 \rangle}{\langle \beta_{zzx}^2 \rangle} = \frac{1}{5}$), em que considera as moléculas dipolares com eixo z sendo o eixo do dipolo molecular e, conseqüentemente, a componente β_{zzz} é muito maior que β_{zzx} ^{76,79}. Como os valores experimentais de β foram medidos em uma região espectral de 750 nm a 1200 nm, foi utilizado uma equação simplificada para o modelo de dois níveis (2LM), considerando o modelo completo descrito na ref.⁸⁴, logo:

$$\beta_{2LM}(\omega, \omega_{01}, \Gamma_{01}) = \left[\frac{3\mu_{01}^2 \Delta\mu_{01}}{2(\hbar\omega_{01})^2} \right] \left[\left(\frac{1}{3} \frac{\omega_{01}}{[(\omega_{01} - \omega) - i\Gamma_{01}]} \frac{\omega_{01}}{[(\omega_{01} - 2\omega) - i\Gamma_{01}]} \right) \right] = \left[\frac{3\mu_{01}^2 \Delta\mu_{01}}{2(\hbar\omega_{01})^2} \right] \left[\left(\frac{1}{3} R_{A1F} R_{A2F} \right) \right] \quad (5.1.1)$$

em que as quantidades físicas no primeiro colchete representam a hiperpolarizabilidade molecular estática de primeira ordem β_0 , enquanto no segundo mostra a hiperpolarizabilidade molecular dinâmica que traz as ressonâncias permitidas pelos processos de A1F e A2F (R_{A1F} e R_{A2F}). Na Eq. 5.1.1, μ_{01} é o momento de dipolo de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado; $\Delta\mu_{01}$ é a diferença entre o momento de dipolo permanente do estado fundamental e o do primeiro estado excitado; \hbar é a constante de Planck dividida por 2π ; ω_{01} é a frequência de transição relativa ao estado fundamental (0) para o primeiro estado excitado (1); Γ_{01} é a meia largura a meia altura da banda de absorção do primeiro estado excitado; e, por fim, ω é a frequência de bombeio do laser.

Agora, para o 3LM, a equação de modelagem é semelhante à Eq. 5.1.1, mas com um termo adicional relacionado à segunda banda de absorção de maior energia⁹⁸. Novamente,

neste caso, o coeficiente de hiperpolarizabilidade de primeira ordem, de 750 nm a 1200 nm, é dada pelo 3LM simplificado em que é considerado apenas duas componentes da soma sobre os estados essenciais. Mais detalhes sobre o processo de simplificação podem ser encontrados no apêndice A; desta forma:

$$\beta_{3LM}(\omega, \omega_{01}, \Gamma_{01}, \omega_{02}, \Gamma_{02}) = \beta_{2LM}(\omega, \omega_{01}, \Gamma_{01}) + \frac{3\mu_{01}\mu_{02}\mu_{12}}{2(\hbar\omega_{01})^2} \left[\frac{1}{3} \left(R_{A2F} \frac{(\omega_{02})}{(\omega_{02} - \omega - i\Gamma_{02})} \right) \right] \quad (5.1.2)$$

em que o termo adicional traz os parâmetros fotofísicos associados à segunda banda de absorção: μ_{02} é o momento de dipolo de transição do estado fundamental para o segundo estado excitado; μ_{12} é o momento de dipolo de transição do primeiro estado para o segundo estado excitado; ω_{02} é a frequência de transição relacionada com o estado fundamental (0) para o segundo estado excitado (2); Γ_{02} é a meia largura a meia altura em relação a transição eletrônica (0→2). Como pode ser visto nas Eq. 5.1.1 e 5.1.2, é necessário conhecer alguns parâmetros fotofísicos para simular o coeficiente da dispersão da hiperpolarizabilidade molecular de primeira ordem. Desta forma, a maioria dos parâmetros fotofísicos de entrada são obtidos através dos resultados obtidos pela espectroscopia de A1F e A2F.

Os momentos de dipolo de transição (μ_{01} e μ_{02}) são definidos pelas bandas de absorção de acordo com a equação descrita na seção 4.1, as frequências centrais de transição (ω_{01} e ω_{02}), obtidas a partir do valor máximo de absorção das respectivas bandas, e os alargamentos de linha determinados pelo FWHM das bandas de absorção do primeiro e segundo estados excitados, respectivamente (variando de 0.3 a 0.5 eV). Assim, todos estes parâmetros foram determinados a partir da espectroscopia de A1F. Porém, como pode ser observado na Eq. 5.1.1, apenas o valor de $\Delta\mu_{01}$ não pode ser obtido por meio da espectroscopia linear de A1F, mas pode ser encontrado pela espectroscopia de A2F. Para isso, foi utilizada a técnica de varredura-Z de fenda aberta para medir os espectros da seção de choque de A2F ($\sigma_{A2F}(\lambda)$), conforme mostrados nos círculos abertos na Figura 15. Exemplos de curvas de assinatura-Z são mostrados no apêndice A1.2.

Em relação aos espectros da seção de choque de A2F, a amostra C1 apresenta apenas uma banda de A2F e todas as outras apresentam duas bandas, na qual se espelham a mesma posição espectral das bandas de A1F (linhas vermelhas tracejadas), que é uma indicação de que as transições eletrônicas permitidas por A1F também são por A2F para todas as amostras.

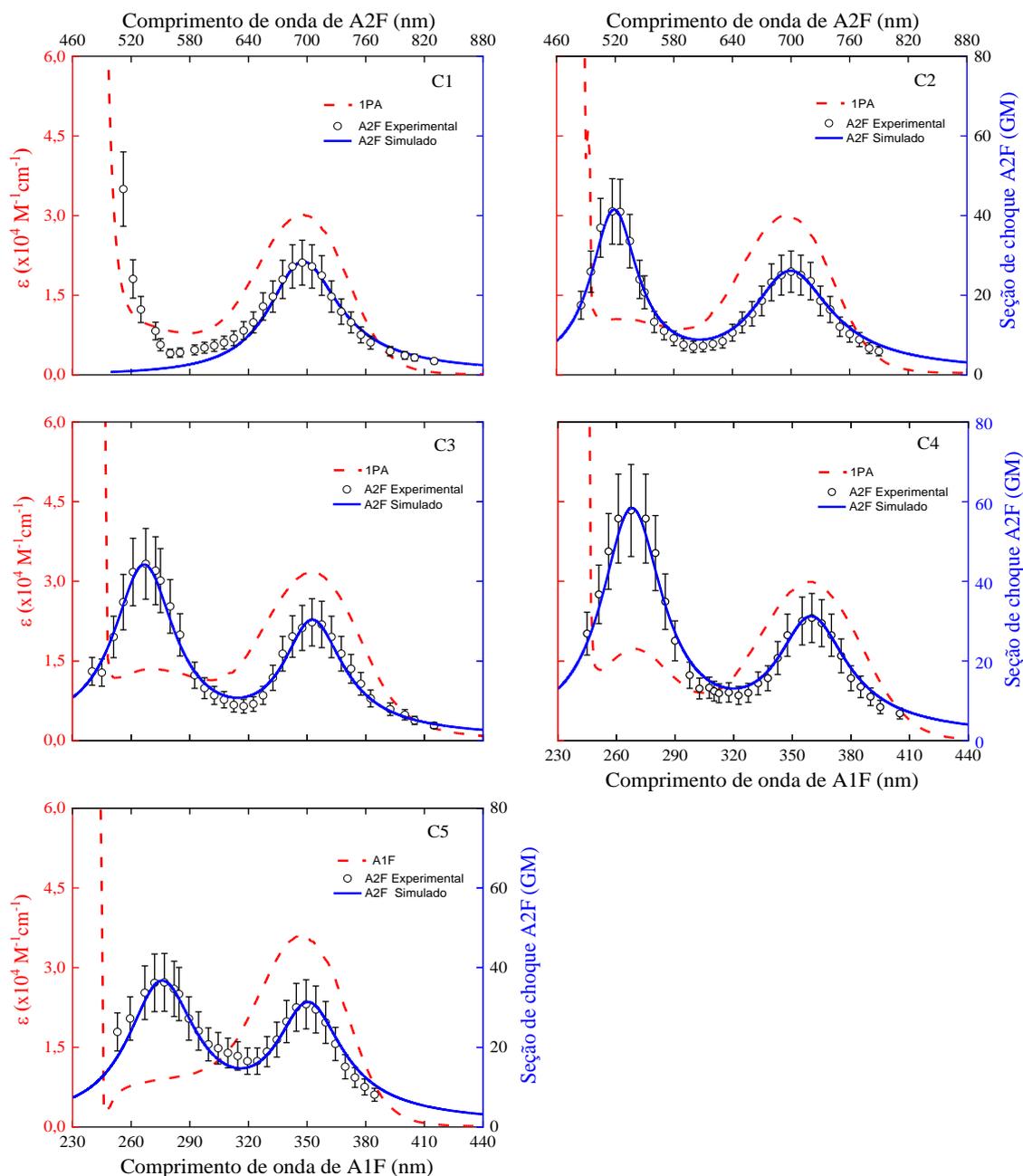


Figura 15 - Espectros de absorptividade molar (linhas tracejadas vermelhas), seção de choque experimental de A2F (círculos abertos) e as linhas azuis sólidas representam o ajuste fenomenológico utilizando o modelo SOES para as amostras estudadas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O valor máximo da seção de choque de A2F relacionado à banda de energia mais baixa ($\sim 350 \text{ nm}$) é de cerca de 30 GM para todas as amostras, o que está de acordo com o observado em estruturas moleculares semelhantes^{103–105}.

No que diz respeito à banda de A2F de maior energia ($\sim 270 \text{ nm}$), os valores máximos da seção de choque de A2F são ligeiramente superiores aos observados no primeiro estado excitado. Isto pode ser visto comparando o espectro de A1F e o de A2F na Figura 15, para a

molécula C4, por exemplo. Além disso, dentre as amostras estudadas, apenas a amostra C1 apresenta uma banda de A1F e A2F, o que pode ser relacionado à falta da inclusão dos grupos aceitadores e doadores de elétrons.

A amplitude da seção de choque de A2F para a banda de maior energia aumenta significativamente dependendo do átomo periférico ligado à posição *para* do anel fenílico da acetofenona. Esta variação é devida à força de caráter doador ou aceitador de elétrons que otimiza as respostas ópticas não lineares¹⁰⁶. Isto resulta num aumento considerável do valor do momento de dipolo de transição do estado de maior energia (μ_{02}). Portanto, o nosso resultado mostra a magnitude máxima da seção de choque de A2F para a banda de energia mais elevada da seguinte forma: $\sigma_{A2F}^{CN} > \sigma_{A2F}^{Br} > \sigma_{A2F}^F > \sigma_{A2F}^{CH_3}$, em concordância com a força do caráter doador ou aceitador de elétrons.

Nos espectros experimentais da seção de choque de A2F, foi utilizado o modelo SOES para extrair os valores da diferença entre os momentos de dipolo permanentes do estado fundamental e do primeiro estado excitado, do estado fundamental e do segundo estado excitado, e o momento de dipolo de transição entre o primeiro e o segundo estado excitado, respetivamente, $\Delta\mu_{01}$, $\Delta\mu_{02}$ e μ_{12} para todas as amostras. O espectro da seção de choque de A2F, para uma distribuição de carga não centrossimétrica, pode ser descrito pela seguinte equação¹⁰⁷:

$$\sigma_{A2F}(\omega) = \frac{2}{5} \frac{(2\pi)^5}{(chn)^2} L^4 \frac{1}{\pi} \left[\frac{\Delta\mu_{01}^2 \mu_{01}^2 \Gamma_{01}}{(\omega_{01} - 2\omega)^2 + \Gamma_{01}^2} + \frac{\Delta\mu_{02}^2 \mu_{02}^2 \Gamma_{02}}{(\omega_{02} - 2\omega)^2 + \Gamma_{02}^2} + \frac{\omega^2}{(\omega_{01} - \omega)^2 + \Gamma_{01}^2} \frac{\mu_{12}^2 \mu_{01}^2 \Gamma_{02}}{(\omega_{02} - 2\omega)^2 + \Gamma_{02}^2} + \frac{\Delta\mu_{02} \mu_{02} \mu_{01} \mu_{12} \Gamma_{02}}{(\omega_{02} - 2\omega)^2 + \Gamma_{02}^2} \right] \quad (5.1.3)$$

onde o primeiro termo dentro dos colchetes é responsável por descrever primeira banda de A2F, o segundo termo se refere à segunda banda de A2F, o terceiro está associado ao efeito de engrandecimento da seção de choque de A2F por A1F e o quarto termo está associado à interferência entre ambos os estados excitados. Esta equação completa foi utilizada para modelar todas as amostras, exceto para a C1, para a qual apenas o primeiro termo dos colchetes foi utilizado devido à presença de apenas uma banda de A2F.

Os parâmetros fotofísicos determinados pelos processos de A1F e A2F são apresentados na Tabela 1. Para todas as amostras, μ_{01} apresenta valores semelhantes, o que é esperado porque todos foram determinados a partir da primeira banda do estado excitado, que, de acordo com a A1F, tem aproximadamente a mesma amplitude da absorvidade molar. O

mesmo pode ser visto para os valores de $\Delta\mu_{01}$ e $\Delta\mu_{02}$, que, respectivamente, são explicados pelas primeira e segunda bandas de A2F, que apresentam valores de seção de choque de A2F semelhantes para todas as amostras. Para μ_{02} , que descreve o momento de dipolo de transição do estado fundamental para o segundo estado excitado, é possível notar, como citado anteriormente, um aumento na magnitude de acordo com a força dos grupos aceitadores e doadores de elétrons. O valor mais baixo é determinado para a amostra C5, seguido de C2, C3 e, finalmente, C4. Este resultado demonstra que tanto a magnitude do coeficiente da hiperpolarizabilidade de primeira ordem como os espectros de A2F têm a mesma tendência.

Tabela 1 - Os momentos de dipolo (μ e $\Delta\mu$) foram obtidos a partir dos processos de A1F e A2F e utilizados no modelamento do SOES para a seção de choque de A2F. Os fatores de engrandecimento ressonante (R_{A1F} e R_{A2F}) foram calculados através das simulações referentes as eqs. 5.1.1 e 5.1.2.

	C1	C2	C3	C4	C5
μ_{01} (D)	7.9 ± 0.7	7.7 ± 0.7	8.0 ± 0.8	7.8 ± 0.7	7.9 ± 0.8
μ_{02} (D)	-	5.3 ± 0.6	5.8 ± 0.6	6.5 ± 0.7	4.7 ± 0.5
μ_{12} (D)	-	2.8 ± 0.4	2.6 ± 0.4	2.6 ± 0.4	2.8 ± 0.4
$\Delta\mu_{01}$ (D)	7.7 ± 0.7	7.5 ± 0.7	7.5 ± 0.5	7.6 ± 0.7	7.6 ± 0.7
$\Delta\mu_{02}$ (D)	-	8.6 ± 0.9	8.8 ± 0.9	9.5 ± 0.9	9.0 ± 0.9
R_{A1F} (750 nm)	1.8 ± 0.2	1.9 ± 0.2	1.9 ± 0.2	1.9 ± 0.2	1.9 ± 0.2
R_{A2F} (750nm)	10.8 ± 0.6	11.2 ± 0.6	12.4 ± 0.6	14.8 ± 0.8	10.1 ± 0.5

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com os parâmetros fotofísicos apresentados na Tabela 1, foi aplicada as Eqs. 5.1.1 e 5.1.2 para simular a dispersão de $\beta(\lambda)$ para todas as amostras em um intervalo espectral de 600 a 1300 nm. É possível observar na Figura 16 uma boa concordância entre os resultados simulados (linhas contínuas vermelhas) e os experimentais (círculos) obtidos pela técnica HRS sintonizável em comprimento de onda de femtossegundos. Para a amostra C1, como se pode observar na Tabela 1, apenas dois parâmetros fotofísicos foram essenciais para serem utilizados na Eq. 5.1.1, porque apenas um estado excitado influencia na magnitude do segundo harmônico incoerente gerado na região espectral medida. Já para as outras amostras, que apresentam um estado excitado de maior energia adicional, foram necessários os parâmetros fotofísicos, além dos utilizados para a amostra C1 (μ_{01} e $\Delta\mu_{01}$), de μ_{02} e μ_{12} conforme o mostrado na Eq. 5.1.2, sendo que μ_{12} pode ficar como o único parâmetro livre para a validação perante à simulação da dispersão de β .

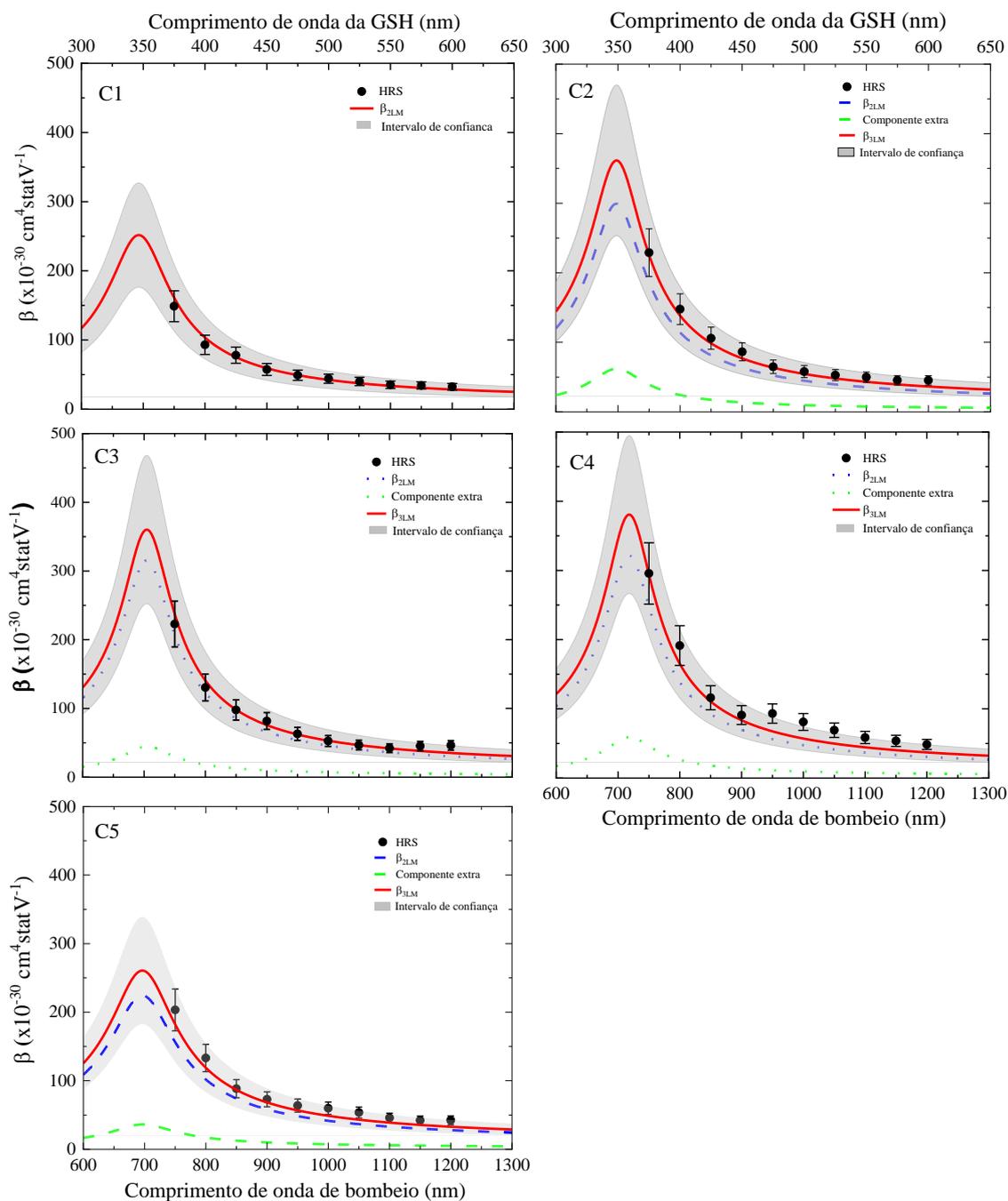


Figura 16 - Valores da dispersão experimental do coeficiente da hiperpolarizabilidade de primeira ordem (círculos pretos) com os resultados simulados com suas componentes essenciais (linhas tracejadas) para as amostras estudadas. Os intervalos de confiança variam aproximadamente entre 20 e 30%.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a amostra C1, o valor do coeficiente da hiperpolarizabilidade de primeira ordem calculada em 1300 nm tem um valor próximo da hiperpolarizabilidade molecular estática experimental de primeira ordem, $\beta_0 \propto \Delta\mu_{01}\mu_{01}^2/(\hbar\omega_{01})^2$, que é essencialmente determinada pelos parâmetros fotofísicos $\Delta\mu_{01}$ e μ_{01} . À medida que os comprimentos de onda vão se

tornando mais curtos, o termo dinâmico, representado pelo segundo colchete ao quadrado na Eq. 5.1.1, começa a ser relevante porque o denominador apresenta dois efeitos de engrandecimento de ressonâncias para a região espectral medida, um em $R_{A1F}(\omega_{01} - \omega)$ e outro em $R_{A2F}(\omega_{01} - 2\omega)$. Como se pode observar, o termo de ressonância de A1F é significativo quando a frequência do laser de bombeio é aproximadamente igual à frequência de transição do primeiro estado excitado ($\omega_{01} \cong \omega$) que, no nosso caso, está bem distante, pois as medidas experimentais foram iniciadas à partir dos 750 nm. Assim, este termo contribui como um valor mínimo na região espectral medida (ver Tabela 1). Portanto, o termo de R_{A2F} se torna o mais significativo para descrever o incremento nos valores do coeficiente da hiperpolarizabilidade de primeira ordem na região espectral de 750 a 900 nm. Neste caso, quando a frequência do laser incidente é aproximadamente metade da frequência de transição do primeiro estado excitado (um termo de ressonância de dois fótons; $(\omega \cong \omega_{01}/2)$, R_{A2F} tende a ω_{01}/Γ_{01} ($\Gamma_{01} \ll \omega_{01}$), engrandecendo o valor de β .

No entanto, isto apenas ocorre quando a transição por A1F também é permitida pela A2F, o que só é esperado em materiais com distribuição de cargas não-centrossimétricas. Assim, o aumento observado nos valores de β para a amostra C1 é desencadeado por um estado permitido pela A2F, o que impõe que $\Delta\mu_{01}$ não seja nulo. A mesma explicação também é sustentada para as outras amostras, contudo, elas possuem dois estados eletrônicos permitidos por A1F. Ou seja, além das duas ressonâncias descritas anteriormente, uma ressonância por A1F adicional, $(\omega_{02}/(\omega_{02} - \omega - i\Gamma_{02}))$, surge devido à abordagem pelo modelo de três níveis (3LM). Além disso, este termo é significativo quando a frequência do laser incidente é aproximadamente a mesma que a frequência de transição do segundo estado excitado ($\omega_{02} \cong \omega$). Como esta frequência é mais alta quando comparada com a frequência da banda de menor energia, este termo contribui como um valor menor ainda na região espectral medida.

Outro ponto importante a ser estudado é a compreensão dos efeitos da inclusão dos grupos doadores e aceitadores de elétrons nos valores $\beta(\lambda)$. Para isso, foram elaboradas duas Figuras de Mérito (FdM) de um ponto de vista experimental, como mostra a Figura 17. A Figura 17 (a) apresenta os valores de β para 750 nm (círculos em azul), 850 nm (círculos em verde), 1000 nm (círculos em vermelho) e 1200 nm (círculos em laranja) em função do parâmetro η e os respectivos ajustes lineares. A variável η é definida como um parâmetro associado à contribuição efetiva da magnitude dos momentos de dipolo ($\eta = \mu_{01}^2 \Delta\mu_{01} + \mu_{01}\mu_{02}\mu_{12}$) nos valores de β e está implicitamente ligado à força do caráter doador e aceitador

de elétrons dos grupos periféricos^{108–110}. Para todos os comprimentos de onda, $\beta(\lambda)$ cresce linearmente com η , com uma dependência mais forte para comprimentos de onda mais próximos da banda de menor energia de A1F. Este efeito é relativo à proximidade do comprimento de onda do laser de bombeio ao dobro do comprimento de onda das bandas de energia, tanto a de A1F quanto A2F, pelo que pode ser visto na Figura 17 (b).

Para valores entre 1000 e 1200 nm, o valor dos coeficientes angulares é aproximadamente o mesmo. Isto pode ser explicado por uma contribuição maioritária da hiperpolarizabilidade estática de primeira ordem dada por: $\beta_0 = \frac{3}{2} \left(\frac{\mu_{01}^2 \Delta\mu_{01}}{(\hbar\omega_{01})^2} + \frac{\mu_{01}\mu_{02}\mu_{12}}{(\hbar\omega_{01})(\hbar\omega_{02})} \right) \sim \frac{3\eta}{2(\hbar\omega_{01})^2}$, onde, para o 2LM, apenas o primeiro termo entre parênteses é levado em consideração. Por outro lado, um aumento expressivo nos valores de β ocorre em comprimentos de onda mais curto, o que está conectado ao engrandecimento provocado pelo termo dinâmico (R_{A2F}). Conseqüentemente, estes resultados mostram que a inclusão de grupos aceitadores e doadores de elétrons incrementa os valores de β em regiões próximas da ressonância por A2F. Em um ponto de vista matemático, o coeficiente angular ($d\beta/d\eta$) mostra como o valor de β é incrementado por um aumento de uma unidade de η . Portanto, com a (FdM) apresentada na Figura 17 (a), é possível prever os valores de β para esta classe de moléculas estudadas com a inclusão de outros átomos periféricos com diferentes forças de grupos aceitador e doador de elétrons. As equações que preveem estes valores estão adicionadas no apêndice A1.1.

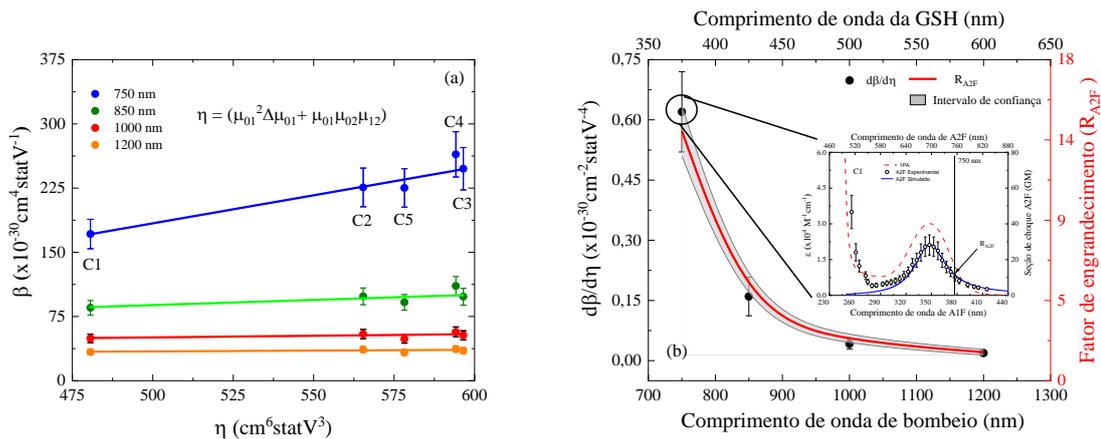


Figura 17 - (a) Os círculos coloridos representam os valores experimentais de (β) em função de η para comprimentos de onda de 750, 850, 1000 e 1200 nm para todas as amostras estudadas. As respectivas linhas sólidas representam o ajuste linear que prevê os valores de β em função de η . (b) $d\beta/d\eta$ em função do comprimento de onda de bombeio. Os círculos pretos representam os valores de $d\beta/d\eta$ no comprimento de onda indicado na Figura 17 (a) e a linha vermelha sólida é apenas um guia para observar a tendência dos valores de R_{A2F} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Por fim, vale a pena ressaltar que os resultados oriundos da dispersão dos valores de β também permitem a determinação de parâmetros fotofísicos, como os apresentados na Tabela 1. Após as simulações dos valores de β , foi observado que os valores para μ_{12} são equivalentes com aqueles determinados também pela simulação do espectro de A2F. Logo, os parâmetros fotofísicos podem ser determinados independentemente da ordem da susceptibilidade óptica não linear, ou seja, via dispersão de β ($\chi^{(2)}$) ou via espectros de seção de choque de A2F ($\chi^{(3)}$) indicando a consistência dos experimentos com os dados simulados.

5.1.1 Considerações parciais

Foram realizadas medidas experimentais com o novo sistema implementado HRS de femtossegundos resolvido em comprimento de onda em cinco amostras de derivados de acetofenona de cinamaldeído em um intervalo espectral de 750 a 1200 nm. Além disso, foi utilizado um modelo fenomenológico da dispersão β para confrontar com os dados experimentais. Os valores experimentais de β mostraram uma certa disparidade quando estão próximos da região de ressonância de A1F dependendo da força do caráter aceitador e doador de elétrons inserido na estrutura. A amostra C4, que tem o maior valor de β em 750 nm ($\beta_{C4} = 295 \text{ cm}^4 \cdot \text{statV}^{-1}$) em comparação com C1 ($\beta_{C1} = 148 \text{ cm}^4 \cdot \text{statV}^{-1}$), apresentando um aumento de aproximadamente duas vezes quando comparada com a amostra C1. Isto demonstra a importância de compreender os efeitos da inclusão destes tipos de átomos na estrutura molecular. Desta forma, neste estudo, foi concluído que a inclusão destes átomos leva a uma contribuição considerável nos valores de β devido à presença de um estado eletrônico adicional de maior energia. Este efeito foi quantificado através das (FdM), que está implicitamente ligado à força do caráter doador e aceitador de elétrons.

Em adição, a dispersão de β obtida através da simulação apresentou uma excelente concordância com os dados experimentais. Foi demonstrado que os parâmetros fotofísicos obtidos separadamente pela simulação via SOES, para a seção de choque de A2F ou β , apresentam os mesmos valores, confirmando a confiabilidade do sistema experimental implementado. Finalmente, foi mostrado que os valores de β são significativamente incrementados por uma ordem de grandeza devido à ressonância por A2F. Estes resultados interessantes podem servir de base para a síntese de novas moléculas com uma notável hiperpolarizabilidade de primeira ordem com potenciais aplicações, por exemplo, em microscopia de GSH¹¹¹⁻¹¹³.

5.2 Polímeros Quirais derivados de trifetilamina

Nesta seção será apresentado os resultados obtidos para os polímeros quirais derivados de trifetilamina. Na sequência, será descrito uma breve introdução sobre estes derivados e sua estrutura molecular, os espectros de AIF, a dispersão dos valores de $\chi^{(2)}$, os resultados estruturais obtidos principalmente pela microscopia de força atômica, uma análise das relações entre os valores de $\chi^{(2)}$ em função de sua área de superfície e volume, a origem de $\chi^{(2)}$ obtidas pelas análises espectroscópicas, estruturais e simulação, por fim, um estudo sobre o comportamento espectral de $\chi^{(2)}$ em função da polarização circular.

Polímeros funcionalizados tem despertado grande interesse na literatura devido à sua capacidade de conceber estruturas supramoleculares não-centrossimétricas acopladas a cromóforos.¹¹⁴⁻¹¹⁵ Este desempenho torna-os excelentes candidatos para aplicações que envolvam respostas ONL de segunda ordem, tais como conversão de frequências,¹¹⁶⁻¹¹⁷ dispositivos de armazenamento óptico¹¹⁸⁻¹¹⁹ e dispositivos eletro-ópticos.¹²⁰ Nas últimas décadas esforços significativos para a investigação e o progresso do melhoramento da resposta ONL em sistemas supramoleculares tem sido reportado, em que uma evolução notável nas relações entre estrutura-propriedade, em especial para os polímeros polidos periodicamente foi alcançado (em inglês, *Poled Polymer Periodically* – PPP).^{30-31,121} A introdução do conceito de grupo de isolamento adequado¹²²⁻¹³⁰ (em inglês, *Suitable Isolated Group* – SIG) foi responsável pela concepção de arquiteturas supramoleculares inovadoras, tais como esférica,¹³¹ em forma de H,¹³² tipo estrela¹³¹ e hiper-ramificada,¹³¹ que engrandece abruptamente o sinal da GSH.

Por outro lado, a síntese destas arquiteturas supramoleculares requer uma química experimental complexa e de elevado custo, em que a fabricação de um PPP envolve inúmeros protocolos minuciosos, como elevadas temperaturas e a aplicação de um campo elétrico externo intenso. Além disso, de um modo geral, os diferentes cromóforos ligados na estrutura principal do polímero resultam uma estrutura do tipo D- π -A e normalmente apresentam a forma geométrica de bastonete, o que conduz a interações do tipo dipolo-dipolo intermoleculares satisfatórias no sistema supramolecular. Esta característica dificulta significativamente o alinhamento dos cromóforos num arranjo não-centrossimétrico induzido pelo processo de polimento.¹³³⁻¹³⁵ Por outro lado, estes contratempos podem ser superados através de medições em sistemas coloidais aplicando a técnica de hiper-Rayleigh⁷³. Esta é uma técnica experimental versátil que tem sido confiável para a determinação da magnitude

da não linearidade de segunda ordem em moléculas orgânicas^{136–138} e NCs,^{139–142} contudo, poucos estudos relataram esta técnica em sistemas supramoleculares.^{143–144}

Neste contexto, reconhecendo a importância da obtenção dos valores experimentais das propriedades ONL de segunda ordem dos materiais supramoleculares, será apresentado neste trabalho um estudo inédito sobre a dependência espectral das não-linearidades de segunda ordem $\chi^{(2)}(\lambda)$ em quatro amostras de polímeros quirais derivados de trifetilamina incorporados com grupos doadores de elétrons distintos. Em geral, esta classe de polímeros tem uma estrutura rígida e torcida não centrossimétrica, como uma estrutura helicoidal em forma um cilindro oco. A quiralidade e os cromóforos são introduzidos para promover o aumento das respostas ONL, como demonstrado por alguns resultados importantes na literatura.^{35–36,145} Além disto, medidas estruturais – como a microscopia de força atômica (AFM) e a dispersão dinâmica da luz (DLS) – irão ajudar a entender como a forma e o tamanho podem influenciar nos valores da dispersão de $\chi^{(2)}$.

A Figura 18 ilustra a estrutura dos polímeros supramoleculares quirais estudados. Conforme o ilustrado, eles têm um núcleo baseado no grupo trifetilamina (azul) ligado a duas unidades de binaftaleno (preto) e diferentes cromóforos funcionalizados que foram ligados no braço inferior representado pelas letras vermelhas em negrito A, B, C, D, com as estruturas detalhadas à direita.

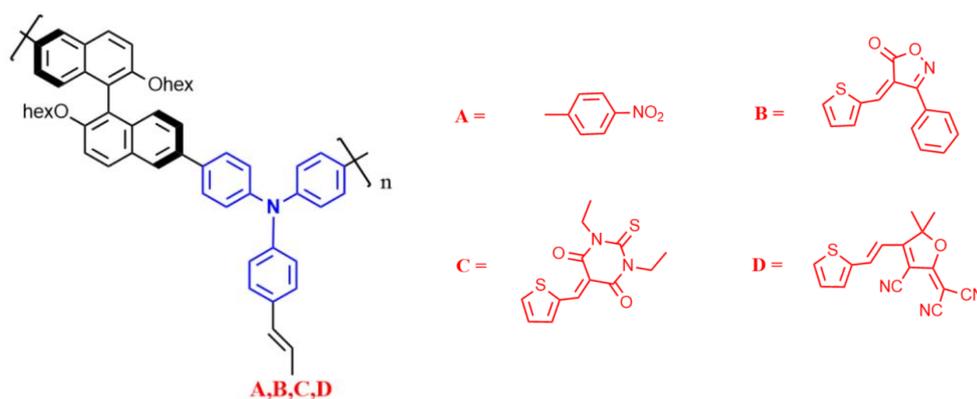


Figura 18 - À esquerda, estrutura supramolecular dos polibinaftalenos quirais funcionalizados com cromóforos. À direita, os diferentes cromóforos funcionalizados ligados à estrutura principal do polímero. Fonte: Elaborada pelo autor.

Detalhes sobre sua síntese podem ser encontrado na ref.¹⁴⁶ Além disto, vale a pena ressaltar que estas amostras foram sintetizadas e enviadas pelo colaborador Prof. Guy Koeckelbergs da Universidade de Leuven, localizada na Bélgica. A principal diferença entre

os polímeros é o cromóforo ligado à estrutura principal que, por sua vez, possuem grupos com distintas forças de caráter aceitador de elétrons responsáveis por incrementar as respostas ONL. Os resultados dos espectros de A1F resultam em duas bandas de absorção na região UV-visível dissolvidas em DMSO puro conforme o ilustrado na Figura 19.

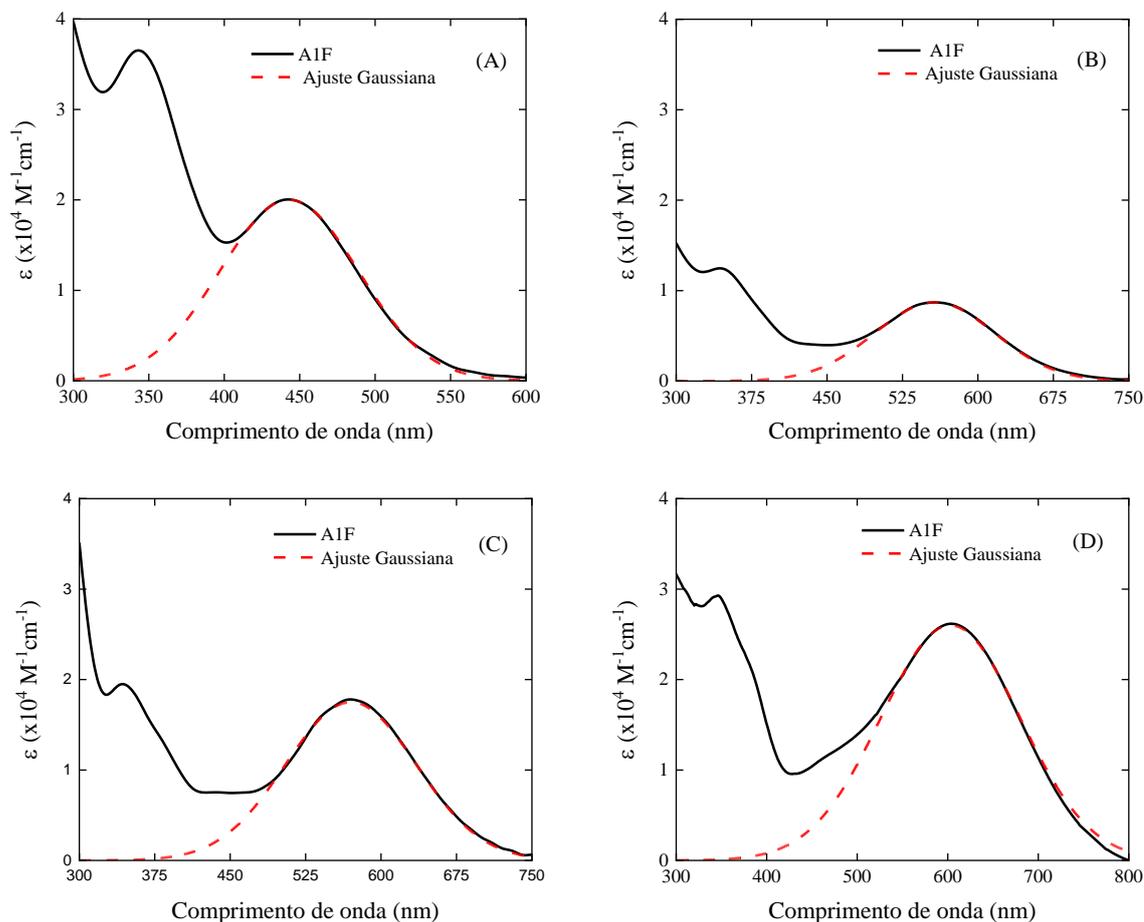


Figura 19 - Espectros da absorptividade molar (linha sólida preta) e a decomposição gaussiana (linha tracejada vermelha) da banda de absorção relativa ao cromóforo para os polímeros estudados.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A banda de absorção de maior energia é encontrada em todos os polímeros, centrada em torno de 350 nm, que está relacionada ao núcleo de binaftaleno¹⁴⁷ e a de menor energia, com o núcleo de trifetilamina ligado aos cromóforos A,B,C,D, centradas, respectivamente, em 442, 557, 570 e 603 nm. Os valores do momento de dipolo de transição μ_{01} para a banda de menor energia mostram que a força do caráter aceitador de elétrons está de acordo com a seguinte ordem: $D > A > C > B$. Além disto, não foi observado nenhum sinal de fotoluminescência em todos os polímeros estudados.

Com os espectros de A1F determinados, a técnica HRS sintonizável de femtossegundos foi utilizada para encontrar a dispersão da resposta ONL de segunda ordem.

A dispersão da GSH foi medida para os quatro polímeros e está ilustrada na Figura 20. Adicionalmente, foi realizada uma análise prévia para confirmar se a detecção do sinal de segundo harmônico possui uma origem microscópica ou macroscópica. Para isto, na montagem do sistema experimental, foi inserido um polarizador de banda larga na frente da fotomultiplicadora de detecção em diferentes polarizações (S e P). O resultado obtido foi o mesmo sinal tanto para a polarização S como para a P, o que indica uma origem macroscópica.

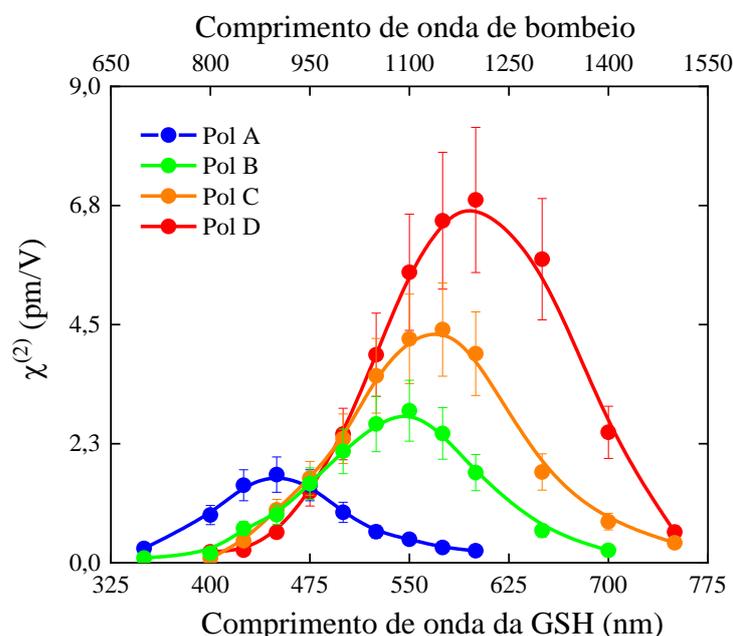


Figura 20 - Os círculos coloridos representam a dispersão da GSH em pm/V para os quatro polímeros obtidos pela técnica HRS sintonizável em que as linhas sólidas são apenas para seguir a tendência dos pontos experimentais

Fonte: Elaborada pelo autor.

O comportamento da dispersão de $\chi^{(2)}$ é semelhante para todos os polímeros, em que os valores tendem a diminuir para comprimentos de onda mais curtos e mais longos em relação ao pico. Os valores de pico podem ser explicados pelo engrandecimento da GSH por uma transição permitida por A2F.¹³⁷ Para corroborar com essa afirmação, Dipold e colaboradores¹⁴⁸ reportaram os espectros de A2F para estes polímeros que possuem regras de seleção do dipolo elétrico relaxadas devido à distribuição de carga não centrossimétrica, ou seja, as transições permitidas por A1F também são permitidas por A2F. Além disso, como se pode observar, os valores de pico têm uma variação considerável; o valor do Pol (D) é aproximadamente três vezes maior que do Pol (A).

Neste sentido, foi realizada uma simulação do 2LM⁸⁴ em relação à banda de absorção de menor energia (banda de absorção do trifetilamina+cromóforo) para tentar compreender a disparidade dos valores de pico. A análise do fator de engrandecimento por A2F mostrou que todos os polímeros apresentam valores semelhantes e, assim, não justifica tal diferença observada entre os polímeros. A próxima etapa foi realizar medições estruturais para verificar a influência da forma e tamanho. Para explorar o efeito do tamanho e da forma nos valores de $\chi^{(2)}$, foi realizada uma caracterização estrutural, respectivamente, aplicando as medidas de AFM e DLS (em inglês, Dynamic Light Scattering), conforme o ilustrado na Figura 21).

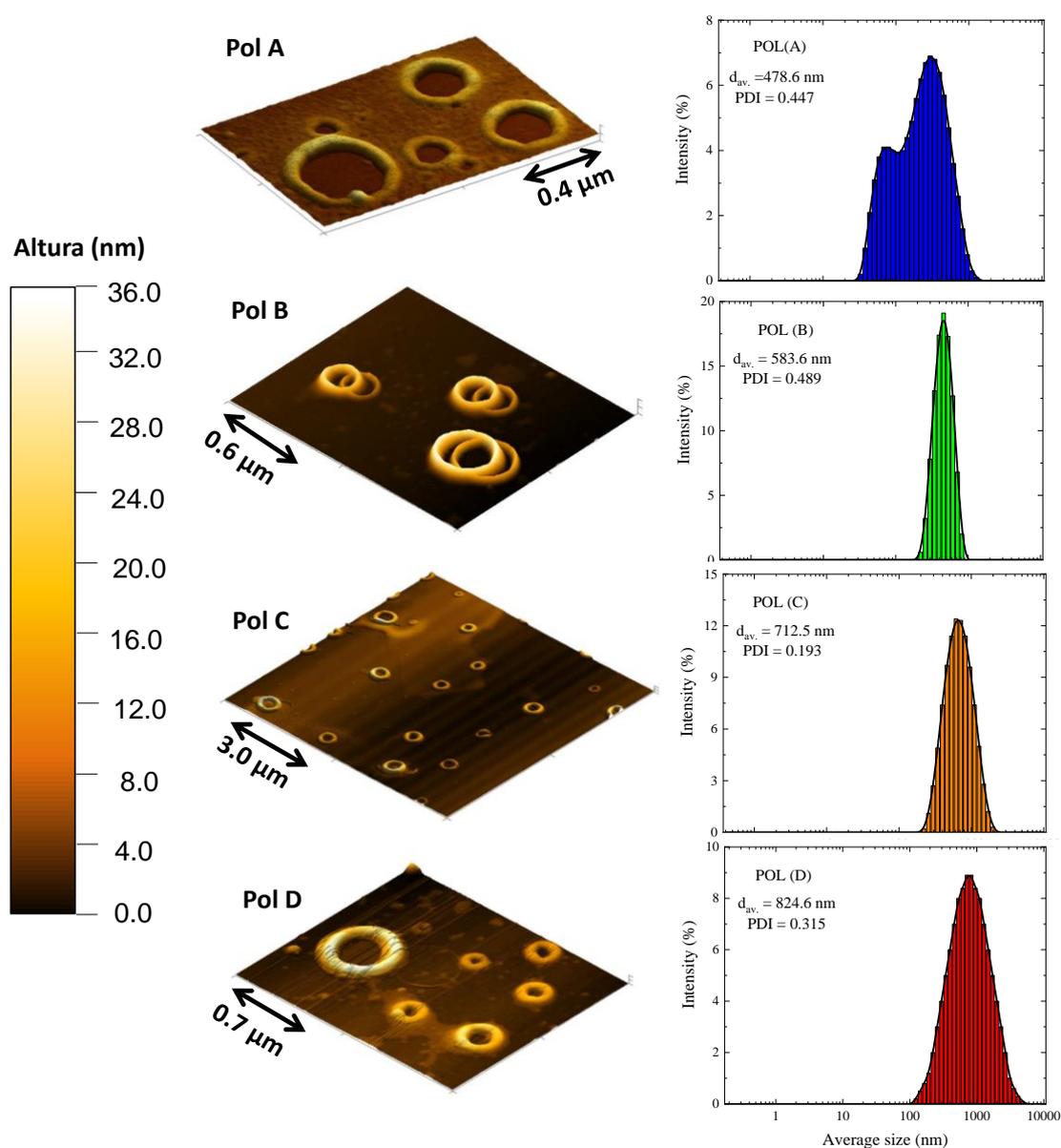


Figura 21 - (a) Imagens de AFM dos polímeros estudados. Todas elas mostram uma estrutura de hélice com tamanhos diferentes em concordância com as medidas de DLS em (b).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dos resultados de DLS, a distribuição de tamanho média está centrada nos intervalos de 479 a 825 nm, em que o maior tamanho corresponde ao Pol D. Os detalhes experimentais das medidas e os respectivos gráficos de distribuição do tamanho estão descritos no apêndice B.

Os filmes foram preparados pelo método *spin-coating* em um substrato de silício, utilizando concentrações da ordem dos 10 μM em DMSO puro. Mais detalhes sobre os procedimentos experimentais sobre as imagens de AFM estão expostos no apêndice B. Os resultados obtidos mostram uma estrutura helicoidal para todos os polímeros com valores médios de espessura e altura semelhantes, respectivamente, 170 e 32 nm, extraídos pelos softwares *Gwyddion* e *ImageJ* que, por sua vez, corroboram os valores dos tamanhos médios obtidos pela técnica DLS. Contudo, ainda é necessário compreender a correlação entre estrutura, tamanho e origem da GSH. Sendo assim, os valores de pico de $\chi^{(2)}$ foram analisados em um gráfico em função do volume. Foi observado uma tendência quadrática conforme o ilustrado na curva sólida vermelha na Figura 22, o que sugere que não se trata apenas de um efeito puramente relacionado pelo aumento do tamanho da estrutura.

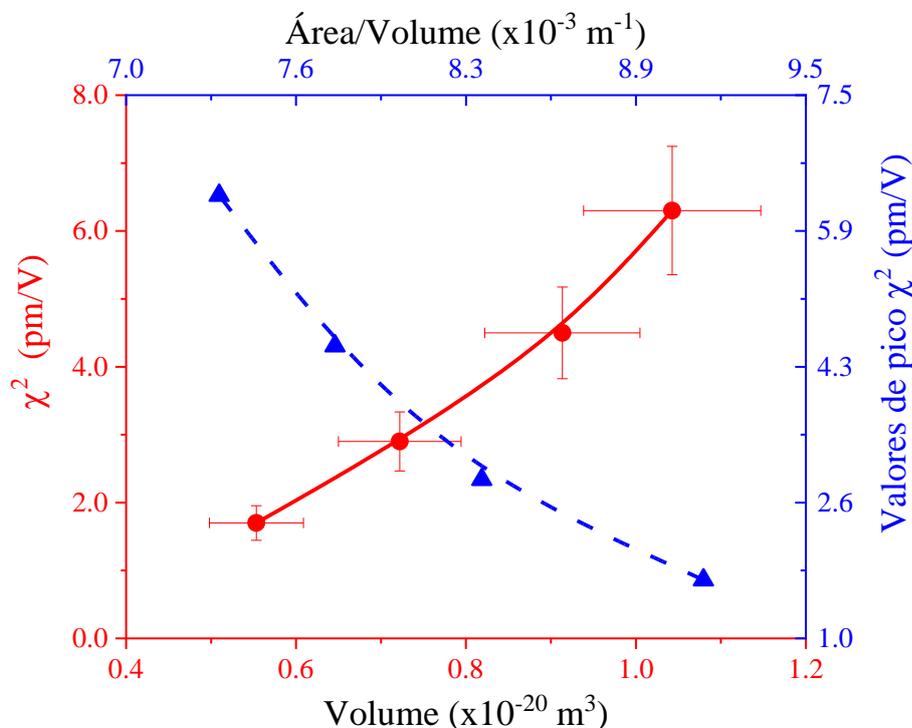


Figura 22 - Valores de $\chi^{(2)}$ em função do volume (eixo vermelho inferior) e da área/volume (eixo azul superior). Os círculos vermelhos e os triângulos azuis representam os dados experimentais e a linha sólida vermelha apresenta uma tendência linear, indicando outras contribuições para além do aumento do volume. As linhas tracejadas são apenas uma tendência dos pontos experimentais.

Fonte: Elaborada pelo autor.

E, como esperado, uma análise de superfície/volume mostra uma contribuição menor da superfície em estruturas maiores. Para concentrações baixas, na ausência de interações intermoleculares, $\chi^2 \sim \frac{N\beta}{\epsilon_0}$, em que N é a densidade do cromóforo e β é a hiperpolarizabilidade de primeira ordem que está diretamente ligada aos parâmetros fotofísicos como o momento de dipolo elétrico de transição (μ) e a diferença do momento de dipolo elétrico permanente entre o estado fundamental e excitado ($\Delta\mu$) que, para o caso de estruturas quirais, existem também contribuições relevantes relacionadas ao momento de dipolo magnético e quadrupolo elétrico. Uma vez que todas as amostras são medidas em concentrações próximas, ou seja, mesmo N, isto implica que a intensidade da GSH está diretamente ligada às propriedades do cromóforo. Desta maneira, uma possível explicação para a variação dos valores de pico de $\chi^{(2)}$ pode estar associada às diferentes forças do caráter aceitador de elétrons de cada cromóforo na estrutura do polímero que promovem alterações significativas dos parâmetros fotofísicos citado anteriormente.

Entretanto, isso ainda não explica os grandes valores de $\chi^{(2)}$ deste sistema coloidal supramolecular que são comparáveis com o obtido em filmes polidos periodicamente. Como mostrado nas imagens de AFM, todas as amostras têm uma estrutura helicoidal em forma de cilindro oco, no qual a origem da GSH pode ser associada a um processo de quase casamento de fase,¹⁴⁹ visto que o mecanismo de casamento de fase acontece predominantemente em cristais ópticos não lineares como BBO e KTP, em que o índice de refração para a frequência de bombeio e de GSH deve ser o mesmo ($n_\omega = n_{2\omega}$) para um dado comprimento de onda. Um estudo realizado por Elshocht e colaboradores em filmes Langmuir-Blodgett, em um polímero quiral derivado de helicenoquinona, demonstrou que a quiralidade pode atuar como um processo de QPM devido à alternância dos sinais de $\chi^{(2)}$ entre os enantiômeros.¹⁵⁰ Isto os tornam interessantes pelo fato de não precisarem realizar o processo adicional para a inversão dos valores da susceptibilidade óptica não lineares de segunda ordem, como o PPP. Esta inversão periódica dos valores de $\chi^{(2)}$ se faz necessária para compensar a diferença de fase do vetor de onda ($\Delta\vec{k} \neq 0$) deslocando uma fase em relação à outra ao longo dos comprimentos de coerência ($l_c = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_\omega)}$), que, de um modo geral, possui dimensões na ordem de unidades ou dezenas de microns.¹⁴⁹

Desta maneira, de modo a verificar tal hipótese, foi realizada uma simulação para todas as amostras em diferentes comprimentos de onda de bombeio. A ideia da simulação é incidir um campo óptico de frequência ω e compreender como ocorre a geração do campo em

2ω em toda a estrutura polimérica. A Figura 23 ilustra os resultados obtidos para a amostra Pol D para um comprimento de onda de bombeio em $\lambda= 1200$ nm. O item (a) exibe um mapa da magnitude do campo em 2ω em função da posição da amostra. É possível notar que ocorre um aumento gradativo da magnitude em relação à distância percorrida na estrutura. Nota-se que ocorre um aumento progressivo da magnitude do campo na primeira camada, o que sinaliza um típico processo de QPM. De modo a entender a magnitude acumulada da propagação do campo em 2ω em toda a estrutura, foi elaborada a Figura 23 (b) e (c). Na Figura 23 (b) foi realizado um corte no plano $y=0$ e analisado o sinal da amplitude do campo em 2ω .

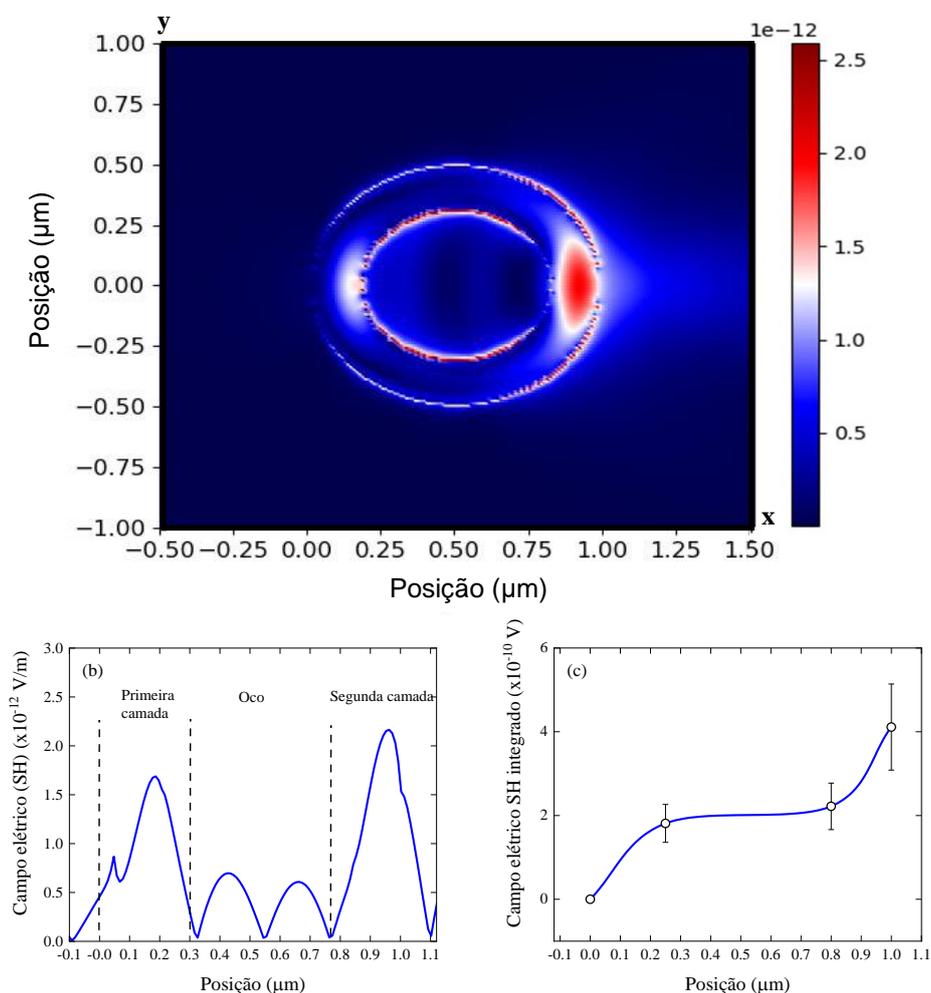


Figura 23 - Simulação da geração do campo óptico em segundo harmônico para a amostra Pol D no comprimento de onda de bombeio de 1200 nm. O item (a) ilustra um mapa de cores da magnitude do campo gerado em 2ω em função da posição da estrutura. O item (b) é um corte no plano $y=0$ que exibe a oscilação do campo no centro da amostra. O item (c) corresponde a magnitude acumulada do campo em 2ω gerado em toda a estrutura, dividida por partes em que os círculos em preto são os valores da integral em cada trecho e a linha contínua em azul guia a tendência dos valores. A sigla (SH) se refere ao segundo harmônico gerado (2ω).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que é criado o campo em 2ω com alta amplitude na primeira camada, na parte oca é diminuída e na segunda camada, por fim, é amplificada. Isto fica comprovado através da Figura 23 (c), na qual foi realizada a integração separada por camadas (indicadas nas linhas tracejadas na Figura 23 (b)) que mostra um crescimento ascendente da magnitude do campo em 2ω a primeira camada, se mantém constante na parte oca e, por fim, quando propaga no material novamente, através do processo de QFM, exhibe novamente um acréscimo no sinal da GSH. Além disto, como o comprimento de onda do sinal gerado em 2ω é aproximadamente um número inteiro da diferença do comprimento do caminho óptico, sugere-se que, além do engrandecimento por um processo de A2F, ocorre o acoplamento do campo com a estrutura atuando como um nanorressonador¹⁵¹ que, por sua vez, funciona também como um mecanismo de amplificação do sinal do campo em 2ω .

Além das considerações sobre a estrutura e a forma destes derivados supramoleculares na GSH, a quiralidade também deve ser levada em conta. Alguns estudos relatam que as propriedades ONL podem ser melhoradas pela quiralidade em filmes supramoleculares polidos. Neste meio, a interação via dipolo magnético e quadrupolo elétrico apresentam uma contribuição significativa para os valores de GSH,³⁵⁻³⁶ no qual podem ser comparados com as contribuições de dipolo elétrico.^{19,152-153} Este fenômeno pode ser esclarecido através do acoplamento entre os subsistemas orgânicos (cadeia polimérica principal + cromóforos), o que induz à adição de vários componentes tensoriais na susceptibilidade óptica de segunda ordem.³⁵

Para avaliar melhor o impacto da quiralidade na GSH, foram realizadas medições experimentais da atividade óptica (AO) nas quatro amostras dissolvidas em DMSO à baixas concentrações. Para isso, foi utilizada a técnica HRS sintonizável com a inclusão de uma lâmina de onda de um quarto de comprimento de onda ($\lambda/4$) para controlar a mudança de polarização entre linear, circular à esquerda (CE) e circular à direita (CD) antes da incidência na amostra. Além disto, o sinal de $I_{2\omega}$ foi normalizado pela intensidade da bombeio do laser (sinal de referência (I_{ω})) através de um amplificador *lock-in* para evitar variações não provenientes da GSH e colocado em um gráfico em função do bombeio conforme a Figura 24 (a).

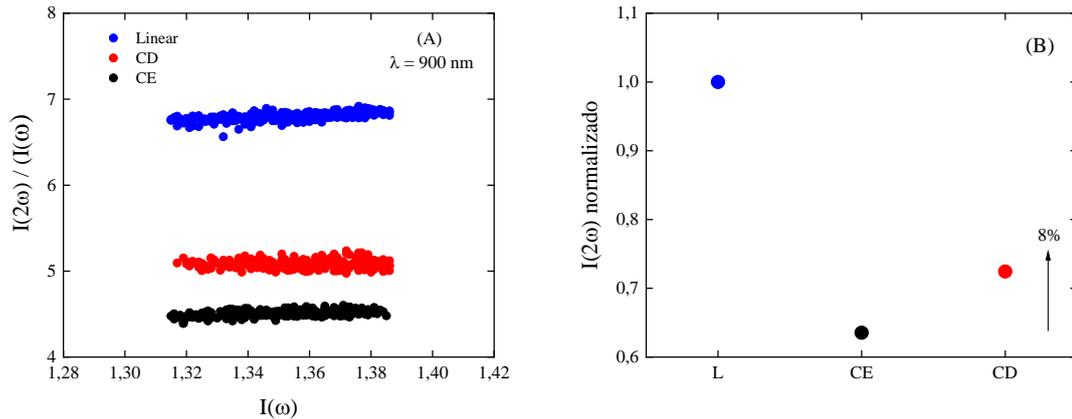


Figura 24 - À esquerda, sinal de $I(2\omega)$ normalizado pela intensidade de bombeio para a amostra Pol A nas polarizações linear, (CD) e (CE) no comprimento de onda de 900 nm. À direita, o eixo y representa os valores médios em cada polarização de bombeio normalizados pela polarização linear.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim, em cada medição, para um determinado comprimento de onda e polarização de bombeio, o sinal de $I_{2\omega}$ foi coletado por uma fotomultiplicadora e integrado por 1s durante 1 minuto através de um sistema amplificador *lock-in* com uma taxa de repetição do laser de 7.5 KHz, ou seja, em cada medida é feito uma média do sinal gerado de $I_{2\omega}$ em 45×10^4 pulsos. Foram realizadas por volta de 10 medições por comprimento de onda/polarização com o intuito de minimizar os erros experimentais. Por fim, estes resultados foram normalizados pela polarização linear e inseridos em um gráfico conforme o ilustrado na Figura 24(b). Desta maneira, devido à estabilidade do laser de bombeio e do sistema experimental, foi obtido um desvio padrão médio de 0,8% para cada comprimento de onda/polarização que está associado à sensibilidade do sistema em detectar a variação entre os sinais das diferentes polarizações incidentes. Estas medidas foram realizadas para alguns comprimentos de onda em um intervalo de 625 a 1400 nm em todas as amostras e para as polarizações linear, (CE) e (CD) e os resultados estão representados na Figura 25.

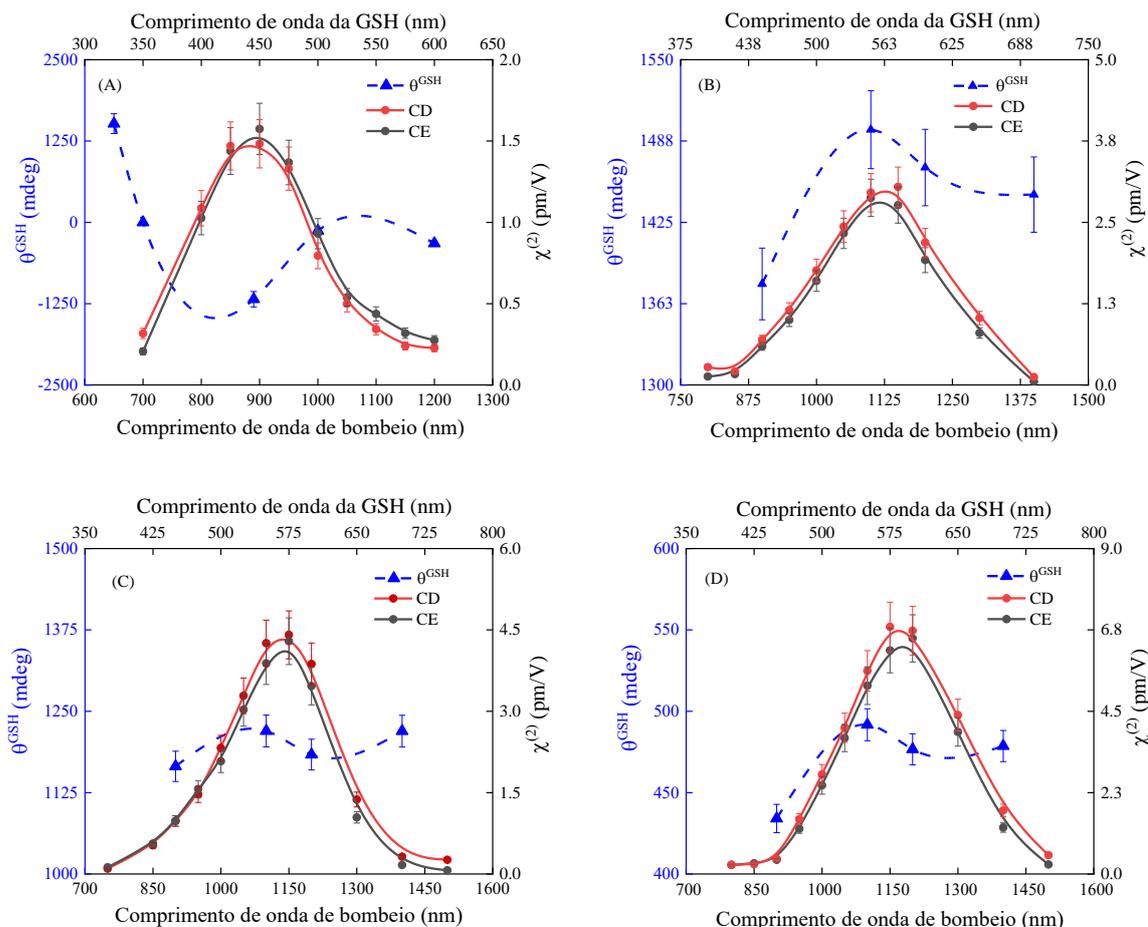


Figura 25 - Gráficos da dispersão da AO-GSH para todas as amostras. O eixo azul à esquerda representa os valores de θ^{GSH} e os triângulos azuis são os pontos experimentais. As linhas tracejadas são apenas para representar a tendência dos pontos experimentais. O eixo preto à direita representa os valores de $\chi^{(2)}$, onde os círculos vermelhos e pretos mostram os dados experimentais para, respetivamente, polarizações circulares CD e CE. As linhas sólidas têm a mesma função das tracejadas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em todas as amostras, observa-se uma pequena disparidade nos valores de χ^2 entre as polarizações circular à esquerda e direita dependente do comprimento de onda de bombeio. Para quantificar a diferença entre os ângulos do plano de polarização circulares à direita e esquerda baseada na equação do dicroísmo circular foi aplicada a seguinte equação¹⁵⁴:

$$\theta^{GSH}(\text{deg}) = \left(\frac{180}{\pi}\right) \tan\left(\frac{\sqrt{I_{CD}^{GSH}} - \sqrt{I_{CE}^{GSH}}}{\sqrt{I_{CE}^{GSH}} + \sqrt{I_{CD}^{GSH}}}\right)^{-1}, \text{ em que, } I_{CD}^{GSH} \text{ e } I_{CE}^{GSH} \text{ são as intensidades do GSH,}$$

respetivamente, na polarização de bombeio circular à direita e esquerda. Para os polímeros ligados com os cromóforos (B), (C) e (D) o valor absoluto de θ^{GSH} varia em torno de 10% com a seguinte ordem de grandeza (B)>(C)>(D), na qual a diferença entre as intensidades entre as polarizações circulares variam em torno de 1 a 5% e, desta forma, é indetetável pela

técnica convencional de HRS. Entretanto, para o polímero conectado ao cromóforo (A) existe uma significativa variação da amplitude e no valor máximo de θ^{GSH} .

A variação na amplitude é de aproximadamente 200% e a diferença entre as intensidades das polarizações circulares podem chegar até em torno de 8%. A inversão nos valores de θ^{GSH} observada entre 325 e 450 nm está associada pela presença do efeito *Cotton* no estrutura do binaftaleno.¹⁵⁵⁻¹⁵⁸ Esse efeito está relacionado à combinação do dicroísmo circular e da atividade óptica (espalhamento não linear) na região espectral opticamente ativa, no qual resulta em um efeito de engrandecimento ressonante por absorção da luz circularmente polarizada nos valores de θ^{GSH} e uma inversão acentuada indo a valores próximo a zero após deixar esta região. Como na amostra (A), o segundo harmônico da primeira medida de θ^{GSH} está próximo da banda quiral centrada em 350 nm, este efeito ocorre de um modo mais intenso que em relação as demais amostras. Desta forma, como o valor de θ^{GSH} é maior para comprimentos de onda mais curtos, a amostra (A) possui o efeito *Cotton* negativo e as outras amostras, como apresentam um comportamento oposto em relação ao comprimento de onda, são classificadas como efeito *Cotton* positivo.

Além disto, com a caracterização deste efeito, é possível conectá-lo aos resultados de absorção linear de dicroísmo circular (DC), no qual, o efeito *Cotton* positivo e negativo, respectivamente, estão ligados aos valores do espectro de absorção linear de DC negativo e positivo. Assim, ao comparar os resultados reportados na literatura por Guy e colaboradores¹⁴⁶⁻¹⁴⁷ da absorção linear de DC para os polímeros aqui estudados, além de não notar mudanças nas posições espectrais da quiralidade em função dos cromóforos, os mesmos estão em concordância com os resultados obtidos pelos espectros de AO-GSH. Em relação às diferentes amplitudes de θ^{GSH} , além do efeito *Cotton*, uma possível explicação pode ser associada à proximidade da banda de absorção do binaftaleno com a banda de absorção do cromóforo já que a quiralidade está associada à cadeia polimérica do binaftaleno. A banda de absorção do binaftaleno está centrada na região do ultravioleta ($\sim E_{\text{quiral}} = 3.21 \text{ eV}$),¹⁴⁷ sendo que a banda de absorção dos cromóforos (A), (B), (C) e (D) estão centradas, respetivamente, em 2.51, 2.02, 1.96 e 1.85 eV. Logo, a diferença de energia entre as bandas do polímero quiral com o cromóforo (A) é a que está mais próximo do que as outras ($\Delta E = 0.70 \text{ eV}$) e, desta forma, é mais susceptível à influência da quiralidade nas respostas ONL.

5.2.1 Considerações parciais

De modo pioneiro na literatura, foi explorado a relação entre a estrutura e a dispersão da GSH de quatro polímeros quirais funcionalizados com cromóforos em um sistema coloidal. Inicialmente, os resultados da dispersão da GSH foram obtidos pela técnica HRS sintonizável empregando um laser de bombeio na polarização linear. Foi encontrado um perfil de dispersão semelhante e uma diferença notável nos valores de pico de χ^2 . As medições estruturais de DLS e AFM mostraram que o tamanho e a forma desempenham um papel fundamental além da força do caráter aceitador de elétrons do cromóforo ligado à estrutura central do polímero de binaftaleno. A estrutura helicoidal em forma de cilindro oco, vista por AFM e também reportada por simulação computacional, sugere-se que a origem da GSH pode estar associada a um processo de QPM conforme o visto nas simulações. Os grandes valores obtidos de χ^2 destes polímeros estão associados ao processo de QPM e os engrandecimentos por A2F e efeito ressonante com o acoplamento da luz similar a um nanoresonador. As medições de dispersão da AO-GSH mostraram uma diferença substancial nos valores de χ^2 entre as polarizações circulares à esquerda e direita.

Como a quiralidade é intrínseca ao núcleo de binaftaleno, os valores de θ^{GSH} tendem a diminuir quanto maior o deslocamento para o vermelho na banda de absorção do cromóforo e estão diretamente conectados aos resultados de absorção linear de DC. Desta forma, esses resultados inéditos mostram que, além de ser utilizados como um guia para o desenvolvimento de novas estratégias para a obtenção de altos valores de χ^2 em estruturas supramoleculares quirais para aplicações relacionadas ao processo de imageamento utilizando a microscopia de GSH resolvido na polarização, também pode ser aplicado para a identificação estrutural da quiralidade como uma alternativa as medidas convencionais de absorção linear de dicroísmo circular

5.3 Partículas semicondutores de BaTiO₃

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos das medidas experimentais estruturais e espectroscópicas das partículas semicondutoras de BaTiO₃ em função do tamanho. Na sequência, será descrito uma breve introdução sobre sua importância e detalhes sobre a síntese, os estudos estruturais como: DRX, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) entre outros e, por fim, medidas espectroscópicas para a

determinação da dispersão não linear de segunda ordem de modo a desvendar a relação entre as propriedades estruturais e a GSH.

Os materiais ferroelétricos em micro e nanoescala têm recebido grande atenção devido às suas excelentes propriedades ópticas não lineares relacionadas com a conversão de frequências.¹⁵⁹⁻¹⁶⁰ A caracterização espectral destas propriedades são essenciais para o avanço de novas aplicações direcionadas em técnicas inovadoras, como sistemas de detecção e imageamento.^{139,161} Em especial, uma destas propriedades é a conversão de frequência de ω em 2ω , mais conhecido como a GSH, no qual as partículas de perovskita de titanato de bário (BaTiO_3) merecem destaque.¹⁶²

Em parte, isto se deve ao caráter de sua estrutura cristalina não centrossimétrica, tanto em micro como à nanoescala. Estudos recentes reportaram altos valores na eficiência de conversão na GSH em estruturas que utilizam BaTiO_3 se destacando entre as composições similares como LiNbO_3 e KNbO_3 ¹⁶³⁻¹⁶⁵. Embora essas composições sejam reconhecidas pelas suas consideráveis respostas ONL, apresentam limitações na eficiência de conversão¹⁶⁶. Além disto, as estruturas de BaTiO_3 também se destacam em comparação com nanoestruturas metálicas puras, que enfrentam desafios como elevadas perdas de eficiência de conversão na região do visível e alta complexidade em sua síntese.¹⁶⁶

No caso do BaTiO_3 , embora o tamanho e a forma influenciem na conversão de eficiência da GSH, a distorção da estrutura da rede, especialmente a sua tetragonalidade, também assume um papel significativo. Estas distorções podem induzir alterações tanto nos parâmetros fotofísicos quanto na banda de condução que podem engrandecer a GSH. As partículas de dimensões nanométricas trazem estas complexidades devido aos efeitos de superfície produzirem uma contribuição significativa nas respostas ONL. Embora existam inúmeros estudos relacionados à hiperpolarizabilidade de primeira ordem (β) em partículas inorgânicas e metálicas,^{139,167-168} a compreensão da resposta óptica não linear de segunda ordem (χ^2), especialmente no que diz respeito às distorções da rede em partículas de perovskita, ainda está numa fase inicial, tanto em estudos computacionais quanto experimentais.

As excepcionais propriedades da GSH relacionadas ao BaTiO_3 são particularmente promissoras para a aplicação em imagens de tecidos biológicos. Devido à sua compatibilidade com o material biológico e alta eficiência de conversão da GSH, é possível a obtenção de imagens com alta resolução e baixa interferência, o que é crucial na investigação e diagnóstico biomédicos.⁵⁷⁻⁵⁹ Assim, isto destaca a importância de um estudo espectral da

GSH que aborde os efeitos de forma, tamanho e estrutura para as partículas de BaTiO₃. Desta maneira, foi realizado tanto estudos estruturais quanto espectrais da GSH em três amostras de BaTiO₃ de diferentes tamanhos. Vale a pena ressaltar que as amostras foram sintetizadas no próprio grupo de Fotônica pelo aluno de pós-doutorado Dr. José Luis Clabel Huamán.

Assim, foi utilizado o método convencional de síntese conhecido como reação de estado sólido, em que foram utilizados os precursores de BaCO₃ (99,98%) e TiO₂ (≥99%) de elevada pureza, comprados da empresa *Sigma Aldrich*. Quantidades estequiométricas desses precursores foram moídas separadamente durante um tempo de 12h utilizando bolas de óxido de zircônio com diâmetro médio de 0.5 mm como meio de moagem e, por fim, adicionado uma solução de 2-propanol (marca *Synth*) de alta pureza até a secagem por 2h. Após a secagem, esses pós foram completamente misturados e calcinados à 1000, 1100 e 1200 °C durante 2h em cadinhos de alumina fechados para verificar o efeito da calcinação no tamanho das partículas e na fase cristalina do BaTiO₃. A nomenclatura das amostras foi realizada de acordo com a temperatura de calcinação, onde a de 1000, 1100 e 1200 °C foram rotuladas, respectivamente, em BT10, BT11 e BT12.

Primeiramente foi investigado a cristalinidade e a estrutura das fases das amostras aplicando a técnica de difração por raios-X (DRX) utilizando o equipamento da marca *Rigaku*, modelo *Ultima IV* (com radiação Cu K α) numa varredura angular de 5° a 110° a uma velocidade angular de 5° min⁻¹ com passos de 0,02°/s. A Figura 26 ilustra os resultados obtidos pelo DRX que, posteriormente, foram analisados utilizando o método de refinamento Rietveld.¹⁶⁹ A Tabela 2 apresenta os parâmetros da estrutura cristalina, a qualidade do ajuste e os fatores R (R_{wp}, R_p e R_{Bragg}) resultantes do procedimento de refinamento.¹⁷⁰ Os padrões obtidos pela análise de refinamento Rietveld nas medidas de DRX confirmam a fase tetragonal das amostras BT10, BT11 e BT12, que está de acordo com a base de dados ICSD N° 67520, com grupo pontual P_{4mm} sem quaisquer impurezas. Conforme o observado na Figura 26, um aumento da temperatura no tratamento térmico resulta em picos de difração que são mais baixos e mais largos, sugerindo um crescimento no tamanho médio dos cristais de 6.3 para 8.8 nm, o que indica a influência do tratamento térmico no tamanho. A tetragonalidade (c/a) para BT10 (1.0069) e BT11 (1.0083) é menor do que a de BT12 (1.0096) que estão em concordância com os valores publicados por Hasbullah *et al.*¹⁷¹ A variação nos valores para BT10 e BT11 em comparação com BT12 pode ser atribuído aos efeitos de tamanho e tensão da rede.¹⁷¹ Além disso, o tamanho das partículas se expande com aglomeração mínima a temperaturas elevadas.

Tabela 2 - Parâmetros de rede refinados e os respectivos parâmetros de qualidade do ajuste de cada refinamento.

Amostras	BT10	BT11	BT12
Grupo pontual	P_{4mm}		
Volume (Å³)	64.3721	64.3407	64.328
a(Å)	3.99840(6)	3.99598(6)	3.99425(8)
b(Å)	3.99840(6)	3.99598(6)	3.99425(8)
c(Å)	4.02648(8)	4.02939(8)	4.03209(8)
R_{wp} (%)	11.35	13.985	11.397
R_{Exp} (%)	2.64	3.01	2.99
χ²	4.29	4.64	3.80

Fonte: CLABEL.¹⁷⁴

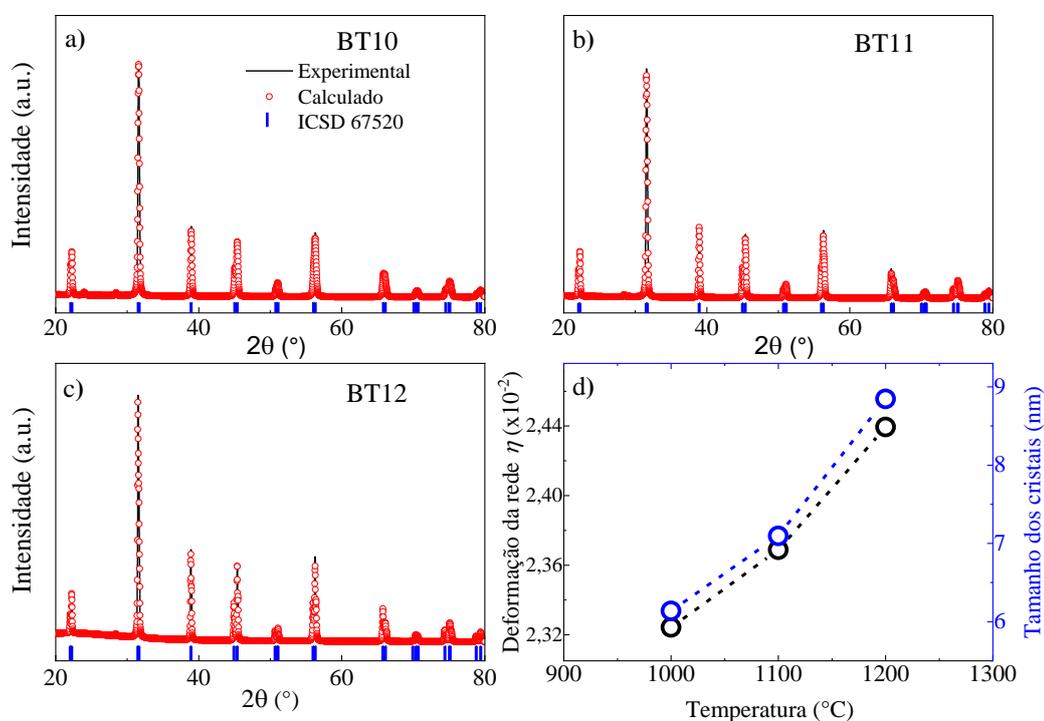


Figura 26 - Gráficos de Rietveld de 44 - 46° em 2θ, para diferentes amostras de BaTiO₃ após tratamento térmico, a) 1000°C, b) 1100°C, e c) 1200°C. d) Deformação da rede e tamanho cristalino em função da temperatura.

Fonte: Adaptada de CLABEL.¹⁷⁴

Desta maneira, pode-se concluir que a princípio o tratamento térmico influencia o processo de nucleação, a alteração dos parâmetros cristalográficos e também induz o crescimento e o tamanho das partículas, no qual este último também é influenciado pelo tempo de moagem, conforme o reportado em trabalhos anteriores.¹⁷²

A estrutura do BaTiO₃ possui os ânions de O²⁻ e os cátions de Ti⁴⁺ que equilibram as cargas. Contudo, esta coordenação ocasiona em uma distorção da rede principalmente ao leve deslocamento dos íons de O²⁻ em relação aos de Ba²⁺ e Ti⁴⁺. Especificamente na amostra

BT12, o comprimento da ligação Ti-O axial (2.0160(5) Å) é maior do que o comprimento da ligação Ti-O equatorial (1.9971 Å), o que é comparável ao comprimento médio da ligação Ti-O axial (2,0177 Å) relatado na literatura.¹⁷³ Esta variação estrutural mostra contribuir para o aumento significativo da eficiência da GSH do BaTiO₃ que será discutido mais à frente. As alterações nos parâmetros de rede ou no volume da célula unitária dependem da distribuição catiônica, composição química e dopagem.¹⁷⁴ Embora o tratamento térmico não modifique significativamente o equilíbrio catiônico, ele influencia o tamanho das partículas e o tamanho médio dos cristais – como será visto posteriormente nos resultados de microscopia eletrônica de varredura. Estas variações estão provavelmente ligadas a defeitos locais e à deformação da rede, tal como sugerido em estudos reportados¹⁷⁵⁻¹⁷⁶ e a alteração significativa do espaçamento interplanar pode ser causada pelo tratamento térmico.¹⁷⁷

Para um melhor entendimento estrutural das amostras de BaTiO₃, medidas experimentais de espectroscopia Raman foram realizadas e estão representadas na Figura 27. Foi utilizado um microscópio Raman confocal (*Witec-ALPHA-300R*) com um laser de díodo com emissão centrada em 785 nm, focado na amostra utilizando uma objetiva com ampliação de 100× para medir espectros micro-Raman em geometria de retrodifusão.

Em uma análise inicial, não se observam diferenças espectrais significativas com o aumento da temperatura. De um modo geral, o espectro Raman das partículas estudadas pode ser dividido em três seções correspondentes à energia dos modos de fônons: ligação Ba-O, Ti-O e vibração octaédrica do TiO₆. A banda localizada em torno de 193 cm⁻¹ é atribuída ao modo A₁(TO₁) correspondendo ao modo de fônon suave ferroelétrico.¹⁷⁸ Os modos simétricos A₁(TO₂) localizado em ~ 271 cm⁻¹ estão associados ao pico característico da fase tetragonal com o alongamento da ligação de Ti-O. O modo assimétrico A₁(TO) em torno de 522 cm⁻¹ surge do alongamento simétrico O-Ti-O.

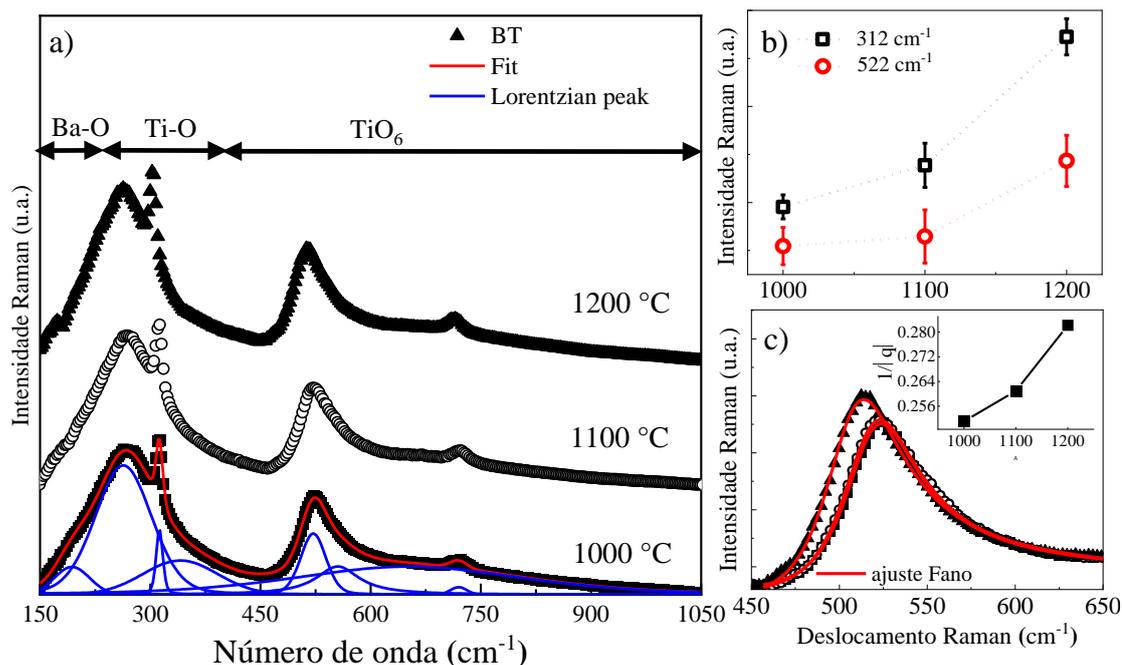


Figura 27 - a) Espectros Raman em diferentes temperaturas de calcinação das amostras estudadas. Os espectros Raman de todas as amostras foram ajustados pela sobreposição de funções Lorentzianas (linha azul para a amostra BT10). b) Dependência do deslocamento Raman com a temperatura em 312 cm⁻¹ e 522 cm⁻¹. c) Forma da linha Fano correspondente ao modo assimétrico A₁(TO). Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas vermelhas são os ajustes do perfil Fano. O gráfico no canto direito superior representa a dependência da temperatura de 1/|q|.

Fonte: Adaptada de CLABEL.¹⁷⁴

A presença dos modos A₁(TO) foi considerada uma evidência de uma instabilidade polar no sistema devido à variação d(Ti-O) do octaedro do TiO₆ em torno dos eixos c.¹⁷⁰ Além disso, os picos a 313 cm⁻¹ [B1 + E(TO + LO)] e 720 cm⁻¹ [E(LO) + A1(LO)] estão associados à mudança estrutural tetragonal dentro do octaedro do TiO₆ e aos fônons que se propagam ao longo do eixo c da rede, respectivamente. A divisão dos modos ópticos transversais e longitudinais confirma a fase tetragonal com simetria P_{4mm}, consistente com os resultados de DRX.

Vários fatores, como a desordem estrutural (ligações em suspensão, tensão da rede), o alargamento devido à distribuição do tamanho, os defeitos químicos (como as vacâncias de oxigênio), o tamanho das partículas e o confinamento dos fônons, podem contribuir para as alterações sutis das características dos espectros Raman.¹⁷⁹ A variação do tamanho das partículas afetou a posição do pico Raman e a largura de linha a meia altura.¹⁸⁰ Neste ponto, vale a pena mencionar que se observou um aumento da amplitude Raman e um estreitamento do modo fônico com o aumento do tamanho das partículas (ver Figura 27b). O desvio para o azul do modo fônico ($\Delta\omega=15$ cm⁻¹), conforme visto na Figura 27c, pode ser explicado como uma consequência da deformação da rede associada ao efeito do tamanho das partículas,

induzido pelo aumento da temperatura de 1000 para 1200 °C.¹⁸⁰ Chandramohan e colaboradores,¹⁸¹ a partir da aplicação do modelo de confinamento de fônons, mostraram que $\Delta\omega$ é menor para tamanhos de partículas superiores a 150 nm. O alargamento do pico e o desvio para o azul dos modos de fônons com o aumento da temperatura também foram demonstrados por Sati e colaboradores.¹⁸²

A dispersão do perfil assimétrico do modo TO₄ foi observada a $\sim 519 \text{ cm}^{-1}$. Esta dispersão sugere uma interferência coerente entre o fônion discreto e um pico alargado.¹⁸³ De modo a esclarecer um pouco mais sobre o modo TO₄, aplicou-se a equação de Fano: $I(\omega) = I_c \frac{|q-\varepsilon|^2}{1-\varepsilon^2} + I_b(\omega)$, onde $\varepsilon = (\omega - \omega_0)/\Gamma$ é a frequência reduzida e I_c é a amplitude, ω_0 e Γ são, respectivamente, a frequência renormalizada do fônion e a largura total na metade do máximo da ressonância Fano no espectro Raman, q é o parâmetro de assimetria Fano, que surge da interação de um estado discreto localizado (ou fônion discreto) acoplado aos estados contínuos, que determina a forma da linha da ressonância Fano¹⁸³ e o fator $(1/|q|)$ é proporcional ao acoplamento elétron-fônion. O ajuste utilizando a função Fano do modo TO₄ na frequência do fônion em 522 cm^{-1} é apresentado na Figura 27c nas linhas vermelhas. O fator $(1/|q|)$ do modo TO₄ também foi obtido em função da temperatura (ver Figura 27c). O comportamento assimétrico reflete a presença de flutuações de polarização em regiões localizadas. Este comportamento pode surgir provavelmente de sítios ativos na superfície da partícula e de defeitos, tais como a vacância de oxigênio.

Além disto, com o aumento da temperatura, o parâmetro q mostrou uma diminuição em amplitude, sugerindo um elevado acoplamento elétron-fônion. Isto pode ser entendido da seguinte forma: à medida que a temperatura aumenta, a presença de sítios tensoativos e de vacância em oxigênio diminui e as distorções da rede local do octaédrico d(Ti-O) em torno dos eixos c num determinado espaço aumentam (Tabela 2), conduzindo a uma estabilidade de longo alcance. Esta estabilidade de longo alcance explica a alteração dos valores de assimetria q . Estudos recentes mostram que uma tendência semelhante é observada em cristais de SrTiO₃ dopados e KTaO₃ à temperatura ambiente sendo atribuída à ressonância de Fano.¹⁸⁴⁻¹⁸⁵ Sendova e colaboradores¹⁸⁶ afirmaram que a estabilidade de longo alcance da força da ligação Ti-O é o efeito dependente do tamanho. Por fim, esta evidência espectroscópica está de acordo com os resultados experimentais obtidos de DRX para as três amostras estudadas, no qual houve a redução da tetragonalidade com a diminuição do tamanho das partículas.

Por fim das análises estruturais, foi realizado um estudo sobre a morfologia da superfície e composição das três amostras utilizando algumas técnicas espectroscópicas e

microscópicas de alta resolução. Além da microscopia eletrônica de varredura (MEV), também foi realizada uma análise química por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS-X) (*Quantax EDS-Bruker*) acoplada ao MEV (*TM3000-Hitachi*). As medições de Difração de Elétrons de Área Seleccionada (DEAS) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR) foram realizadas utilizando um *Phillips CM 200* com uma tensão de aceleração de 200 kV com filamento LaB6 e o processamento dessas imagens foram realizadas utilizando o software *CrysTBox*.

A Figura 28 representa os resultados obtidos das imagens do MEV ((a) BT10, BT11 (b) e (c) BT12). A análise das imagens obtidas indica que a estrutura das partículas apresentam formas homogêneas e uma distribuição monomodal, como se pode ver na Figura 28 a-c). Neste caso, o efeito da temperatura e do tempo de moagem desempenha um papel fundamental no controle do tamanho dos defeitos da rede, incluindo deslocamentos e vacâncias. Observa-se um aumento do tamanho médio das partículas de 340 para 430 μm e para 1040 nm em BT10, BT11 e BT12, respectivamente, após um aumento da temperatura de tratamento e, além disto, todas as amostras têm uma distribuição de tamanho com largura de linha estreita.

Com os resultados de (EDS-X), conforme o ilustrado na Figura 28d, todos os elementos da amostra BT12 foram também confirmados como estando uniformemente distribuídos pela análise de mapeamento de elementos. Com base na análise descrita, foram efetuadas medições subsequentes de MET e DEAS. Na Figura 26e, a imagem obtida pela MET mostra a formação de partículas de formas homogêneas, também observadas nas imagens do MET de alta ampliação. As imagens de MET-AR provam que estas cerâmicas em pó têm uma elevada cristalinidade e uma distribuição de tamanhos estreita.

O espaçamento interplanar cristalino de cerca de 2.2 Å foi obtido diretamente a partir das imagens da transformada rápida inversa de Fourier, como se mostra na Figura 28f. O padrão DEAS ilustrado na Figura 28f confirma ainda mais a estrutura de fase tetragonal em **BT12** e a difração intensa revela que corresponde aos planos (0 -2 0) e (-2 0 0) na direção [001] (ICSD n.º 67520).¹⁸⁶ Com todas as análises estruturais propostas por este trabalho finalizadas, por fim, foram realizadas as medidas espectroscópicas de óptica não linear para a caracterização da dispersão da GSH para as três amostras. As medições da dispersão da GSH foram obtidas através da técnica de espalhamento de hiper-Rayleigh (HRS) sintonizável de femtossegundos.

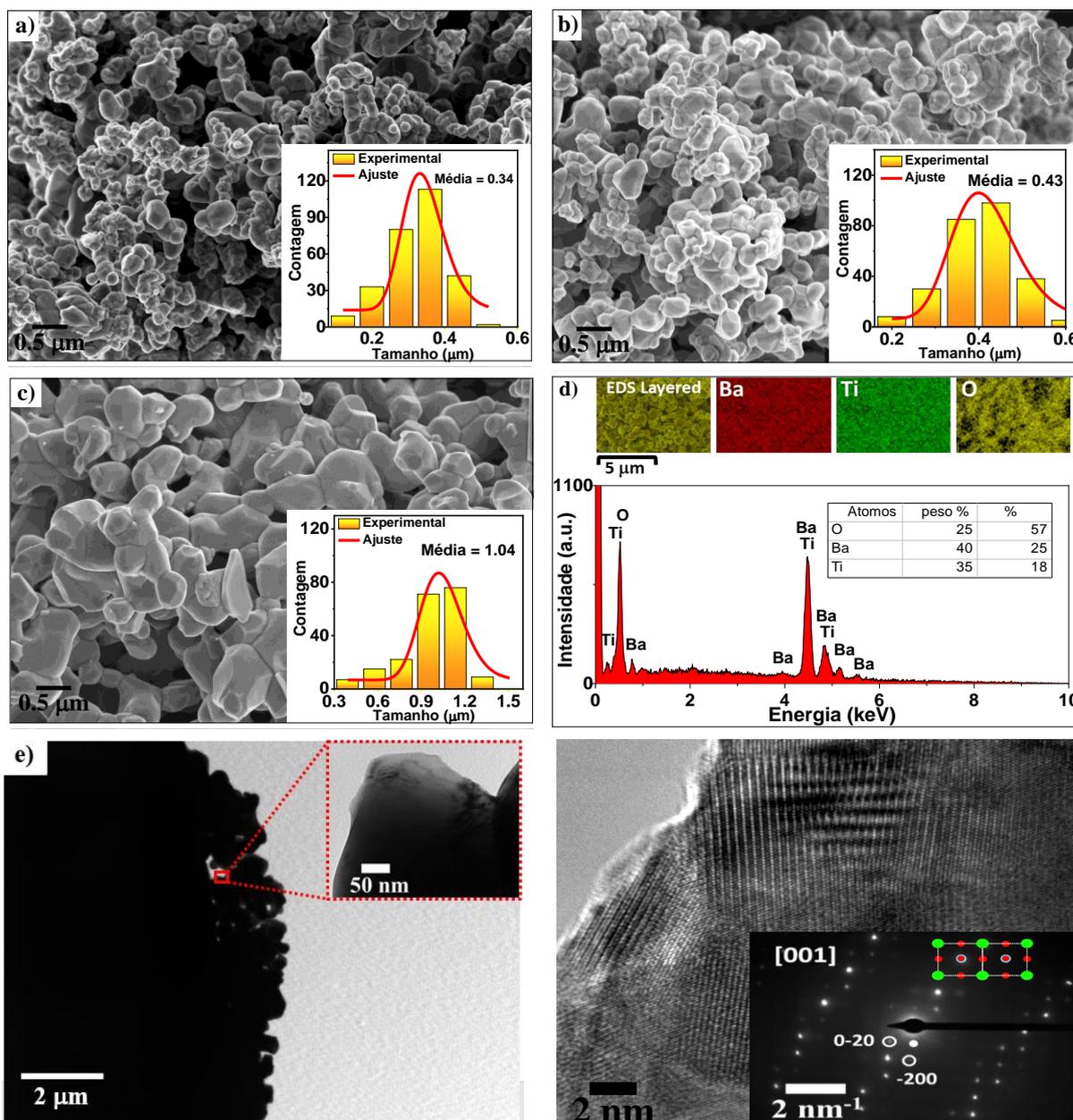


Figura 28 - a-c) Imagens obtidas da MEV nas dimensões de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Os gráficos no interior são os histogramas correspondentes ao tamanho das partículas para as amostras. d) Sobreposição de vários elementos na imagem de EDS por camadas e imagens de mapeamento de elementos obtidos por EDS-X, em que em vermelho é representado o elemento Bário, em verde o Titânio e em amarelo o oxigênio. e) Imagem obtida do MET para a amostra BT12. f) Imagem obtida do MET-AR e a imagem interior mostra os padrões da difração de elétrons de área selecionada da fase de perovskita ao longo do eixo da zona [001].

Fonte: CLABEL.¹⁸⁷

Mais detalhes sobre o aparato óptico utilizado pode ser encontrado na seção 4.2.1.4. A representação esquemática do pó cerâmico e da sua estrutura tetragonal está representada na Figura 29a. A Figura 29b apresenta uma visão geral esquemática simplificada da configuração experimental para as medições da GSH que ilustra a flexibilidade do sistema óptico que pode ser usado tanto para moléculas orgânicas ou partículas. Além disto, a utilização de um laser

com duração temporal de femtossegundos inibe os efeitos térmicos, efeitos orientacionais intrapulso e geração de plasma que engrandecem o sinal não denotando a verdadeira contribuição do sinal gerado. Além disto, o tamanho das partículas de BaTiO₃ tem um impacto direto nas respostas não lineares para dimensões de tamanhos superiores a 100 nm, e os efeitos de confinamento quântico podem ser negligenciados.¹⁸⁸

Em geral, em meios não centrossimétricos, quando o tamanho da partícula é da ordem do comprimento de onda da bombeio, pode ocorrer processos ópticos não lineares do tipo *bulk* como a GSH. A amostra BT10 apresentou sinais idênticos de $I(2\omega)$ vs $I(\omega)$ utilizando polarizações diferentes na detecção, ou seja, detecção vertical (I_V) e horizontal (I_H), ou seja, esta evidência sugere o processo de GSH para todas as partículas estudadas. Depois de determinar a origem do sinal do segundo harmônico, foram efetuadas medições de dispersão utilizando comprimentos de onda de 1064 a 1500 nm.

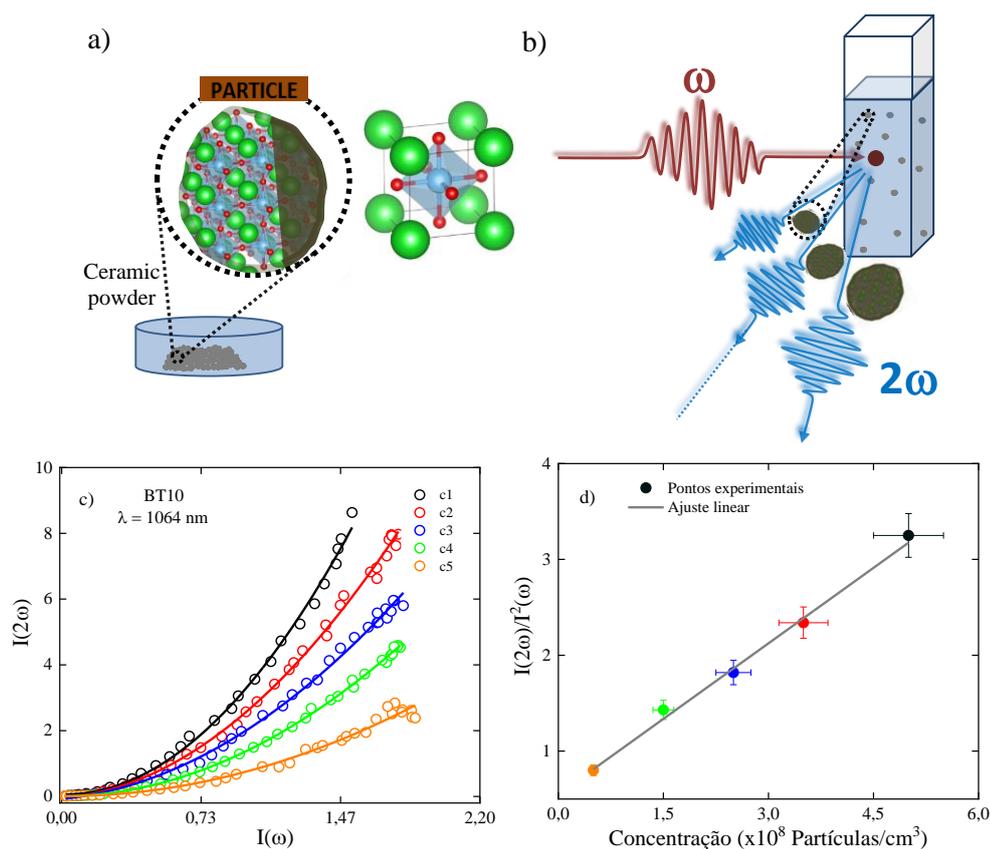


Figura 29 - **a)** Representação esquemática dos pós cerâmicos e sua correspondência com a estrutura tetragonal. Os octaedros de TiO₆ estão desenhados a azul, os átomos de bário, titânio e oxigênio estão representados, respectivamente, com círculos verdes, azuis e vermelhos. **b)** Representação esquemática da montagem experimental mostrando o sinal de GSH para partículas de diferentes tamanhos. **c)** A dependência quadrática dos sinais de GSH para a intensidade de bombeio para BT10 a $\lambda=1064$ nm. **d)** O coeficiente quadrático em função da concentração para o gráfico do item **c)**.

Fonte: Adaptada de CLABEL.¹⁸⁷

Como mostrado na Figura 29c, para o comprimento de onda de 1064 nm, a intensidade de $I(2\omega)$ aumenta quadraticamente com a intensidade de bombeio ($I(\omega)$), consistente com as expectativas para um processo não linear de segunda ordem. Os coeficientes quadráticos $I(2\omega)/I^2(\omega)$ – em função da concentração de partículas – mostram um comportamento linear esperado para esta medição (ver Figura 29d).

As medições da dispersão da GSH mostram que todas as amostras têm um maior valor de $\chi^{(2)}$ em $\lambda_{\text{bombeio}}=1064$ nm (Figura 30a). Este aumento significativo em direção a comprimentos de onda mais curtos pode ser atribuído ao engrandecimento por ressonância do espalhamento Mie como o demonstrado na literatura por Timpu e colaboradores.¹⁸⁹ Este engrandecimento ocorre devido a maior parte do confinamento do campo eletromagnético ocorrer no interior da nanoestrutura dielétrica e não é constante devido ao seu tamanho (da ordem do comprimento de onda), o que leva à geração de múltiplos modos, ou seja, é um engrandecimento intracavidade que pode ser descrito pela teoria de Mie.¹⁹⁰ Geralmente, os dipolos e quadrupolos elétricos e magnéticos contribuem substancialmente para a amplitude das ressonâncias de Mie que dependem do tamanho da partícula, composição e simetria estrutural.¹⁹¹

Considerando isto, a Figura 30b apresenta os espectros de espalhamento linear Mie das amostras estudadas. Duas diferenças principais nesses espectros estão relacionadas à mudança dos tamanhos: a amplitude da intensidade e as mudanças nas posições espectrais dos picos. As posições dos picos para as diferentes partículas são 800 nm (BT10), 970 nm (BT11) e 1100 nm (BT12), onde a maior partícula apresenta a maior intensidade de espalhamento Mie. Assim, para melhor compreender a diferença nos valores de pico da GSH, foi elaborada uma Figura de Mérito (FdM). Esta FdM considera a amplitude do sinal espalhado (A_{mie}), a posição da frequência do máximo espalhamento (ω_{mie}) e a largura a meia altura (FWHM) (Ω_{mie}). Desta maneira, este parâmetro foi nomeado como fator de ressonância da GSH (R_{GSH}) e é dado por $R_{\text{GSH}}(\omega) = \frac{A_{\text{mie}}}{((\omega - \omega_{\text{mie}})^2 + \Omega_{\text{mie}}^2)}$. Como observado na Figura 30c, em 1064 nm, o valor de $\chi^{(2)}$ da amostra BT12 pode ser aumentada até 2.4 vezes em relação à BT10. Este fato pode ser explicado pelo maior valor de (A_{mie}) na amostra BT12 e pela maior proximidade da frequência de ressonância do espalhamento Mie (ω_{mie}). Por outro lado, para comprimentos de onda mais longos à ressonância de Mie, a contribuição do fator (R_{GSH}) permanece aproximadamente constante até que os comprimentos de onda medidos que resulta em diferentes valores de base adicionais em cada amostra. Além da contribuição dos efeitos

intracavidade da ressonância de Mie, os parâmetros geométricos, como a tetragonalidade e o volume, podem alterar substancialmente a resposta óptica não linear de segunda ordem.

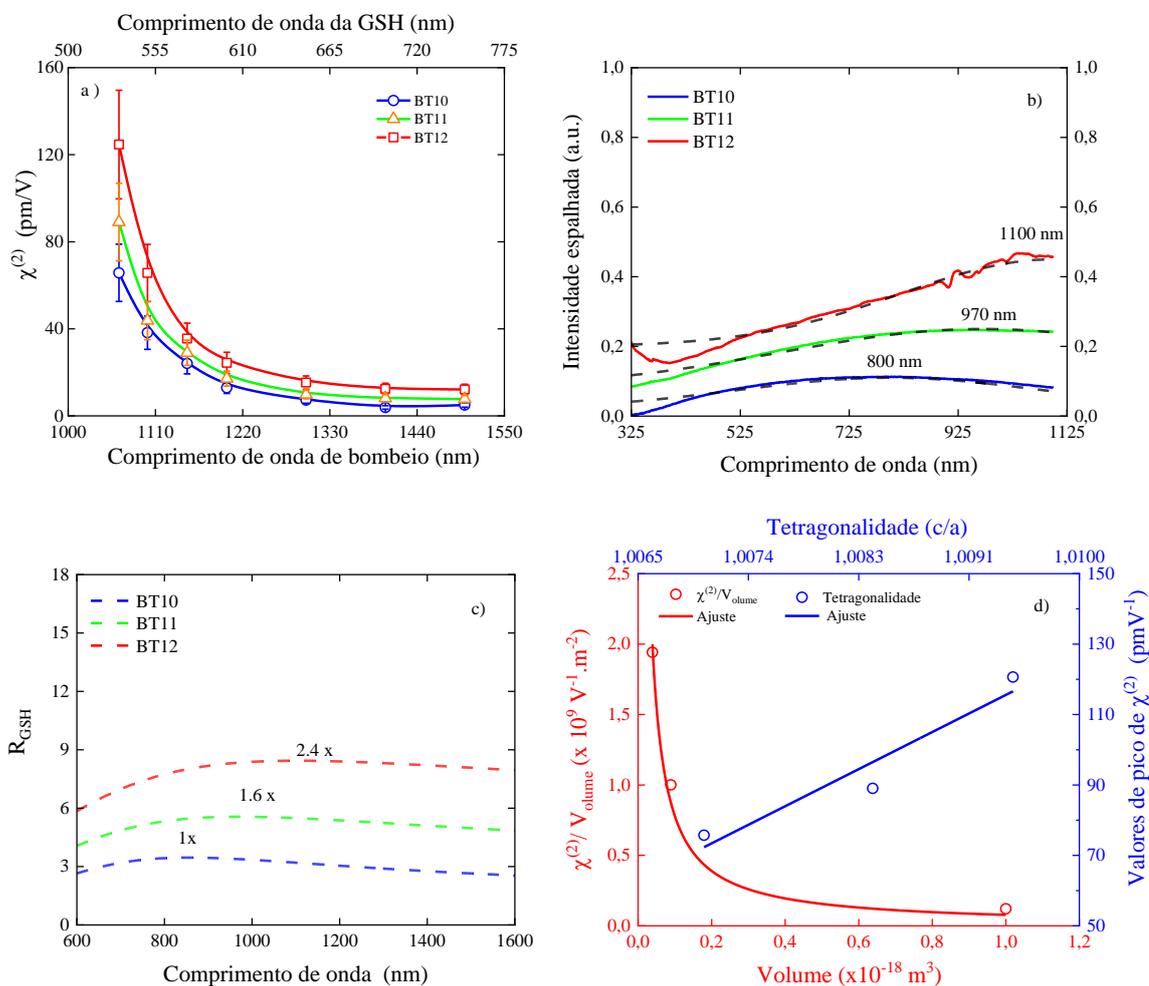


Figura 30 - **a)** Valores de dispersão da susceptibilidade óptica não linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$ para BT10, BT11 e BT12. **b)** Espectros de espalhamento linear Mie para BT10, BT11 e BT12. A linha preta tracejada indica a decomposição gaussiana e a linha sólida colorida apresenta os resultados experimentais. **c)** FdM do fator R_{GSH} em função do comprimento de onda incidente. **d)** Valores de pico normalizados em volume $\chi^{(2)}$ em função do volume da partícula e em função da tetragonalidade (os erros experimentais de $\chi^{(2)}$ e de volume são de, respectivamente, em torno de 10 e 20%).

Fonte:Elaborada pelo autor.

A tetragonalidade das partículas de BaTiO₃ está relacionada ao alongamento da distância entre os íons de O²⁻ em relação aos de Ba²⁺ e Ti⁴⁺, ocasionando uma distorção da rede. Este efeito é mais pronunciado na amostra BT12, sugerindo que temperaturas mais elevadas produzem maiores valores de $\chi^{(2)}$ do que em BT10. A distorção da rede afeta significativamente o momento de dipolo efetivo influenciando diretamente nos valores de $\chi^{(2)}$. O refinamento de Rietveld demonstrou que os parâmetros de rede são incrementados na

direção do eixo c para BT12 em relação a BT10. Os momentos de dipolo para as células unitárias foram quantificados em aproximadamente 1.9×10^{-31} C.m para BT10, 2.3×10^{-31} C.m para BT11 e 2.5×10^{-31} C.m para BT12 ao longo da direção do eixo c .

O volume da partícula também surge como um fator determinante na modificação do sinal da GSH. Estudos relativos às nanopartículas de BaTiO_3 mostraram que a potência total emitida da GSH é proporcional ao quadrado do volume e à susceptibilidade óptica de segunda ordem.^{188,192} Em geral, volumes maiores acomodam mais células unitárias, aumentando o sinal até limiares específicos. Pelos nossos resultados, nenhuma variação é esperada quando os valores de $\chi^{(2)}$ são normalizados pelo volume, em que $\frac{\chi^{(2)}}{\text{Volume}} \propto C$, C é uma constante.

No entanto, como mostra a Figura 30d, foi encontrada uma função recíproca entre os valores de pico do volume normalizado $\chi^{(2)}$ em função do volume no intervalo medido. A análise do volume normalizado $\chi^{(2)}$ resulta em valores semelhantes para BT10 e BT11, mas significativamente menores para BT12, indicando uma diminuição considerável na GSH para o maior tamanho de partícula. Uma possível explicação está associada à perda da intensidade do comprimento de onda do bombeio e do segundo harmônico dado pelo processo de espalhamento Mie.

Segundo Jen e Gonella,¹⁹³ para esferas de poliestireno adsorvidas com moléculas do corante verde malaquita em solução aquosa, essa perda pode diminuir a eficiência de conversão do SH em até 80%. Esta perda pode ser quantificada através do coeficiente de perda por dispersão de Mie (C_t),¹⁹⁴ exponencialmente proporcional ao quadrado do tamanho da partícula e linear com o caminho óptico e com os coeficientes de espalhamento linear Mie para o comprimento de onda de bombeio e para SH e o índice de refração, em que os coeficientes de espalhamento linear podem ser determinados pela teoria de Mie. Por fim, para as amostras BT11 e BT12, em comparação com a amostra BT10, a diminuição da GSH foi de, respectivamente, 22 e 85%.

Desta forma, é essencial entender a influência das modificações estruturais e os mecanismos de engrandecimento da GSH, bem como compreender a origem desta conversão de frequências nas partículas no regime de tamanho estudado. Várias teorias explicam a origem da GSH em partículas. Partículas maiores do que 200 nm, a interação da luz com as partículas não pode ser descrita pela aproximação de Rayleigh-Gans-Debye (partículas menores do que 200 nm).^{195–197} Em vez disso, tais interações são mais adequadamente descritas pela teoria não linear de espalhamento Mie¹⁹⁷ que reporta a intensidade do sinal da GSH está intrinsecamente ligada ao tamanho da partícula.

Da Chen e colaboradores¹⁴² reportam que as respostas significativas da GSH são atribuídas à contribuição sinérgica da distorção octaédrica e do arranjo ordenado na perovskita de halogenetos não-centrossimétricos. Além disso, o aumento do acoplamento elétron-fônon modifica a estrutura eletrônica devido às vibrações dos fônons. Esta alteração da estrutura eletrônica do material pode contribuir para os valores de $\chi^{(2)}$. Estudos teóricos mostraram a influência da GSH e da geração do terceiro harmônico (GTH) devido às interações elétron-fônon.¹⁹⁸⁻¹⁹⁹ Assim, os nossos resultados elucidam a interação dinâmica entre o tamanho das partículas, a distorção da rede e o acoplamento elétron-fônon na determinação da origem da intensidade da GSH. Desta maneira, estes resultados oferecem perspectivas sobre potenciais estratégias para a otimização de materiais, com o objetivo de melhorar as propriedades ópticas não lineares de segunda ordem.

5.3.1 Considerações parciais

Este estudo produziu resultados sobre a influência entre o tamanho das partículas, a distorção da rede e o acoplamento elétron-fônon para as partículas de perovskita de BaTiO₃ na GSH. Através da espectroscopia Raman e a difração de raios X, foi possível identificar um deslocamento significativo para o azul nos modos Raman de $\Delta\omega = 15 \text{ cm}^{-1}$ e uma acentuada deformação da rede devido ao tratamento térmico. A figura de mérito (FdM) explica uma relação interessante entre o tamanho e o aumento dos valores de $\chi^{(2)}$, em que as partículas maiores têm um comprimento de onda de desvio para o vermelho nas ressonâncias Mie. As alterações na tetragonalidade, caracterizadas por alongamentos no comprimento da ligação Ti-O estão correlacionadas com os momentos de dipolo efetivo que variam de 1.9×10^{-31} e 2.5×10^{-31} C.m. Foi encontrada uma relação recíproca entre os valores de pico de volume normalizado $\chi^{(2)}$ como uma função de volume. A queda significativa dos valores de $\chi^{(2)}$ nas partículas maiores pode ser atribuída ao processo de dispersão Mie.

Além disso, o nosso estudo demonstra que a resposta da GSH destas partículas tem um potencial significativo para aplicações biológicas para a obtenção de imagens em tecidos ou como marcadores sendo que apresenta os valores de $\chi^{(2)}$ mais elevados entre as partículas de perovskita, como LiNbO₃, PbTiO₃ e outras.^{139,141,168} Finalmente, estes resultados destacam a importância da relação do entendimento entre propriedade/estrutura para servir como um guia na síntese de novas partículas que possuam suas propriedades ópticas não lineares de segunda ordem otimizadas para corroborar com o melhoramento ou a concepção de novos dispositivos.

Capítulo 6 – Considerações Finais

Nesta tese, foi realizado um estudo da dispersão não linear de segunda ordem em sistemas moleculares e supramoleculares, em especial para os derivados de acetofenona de cinamaldeído, polímeros quirais derivados de trifetilamina e partículas semicondutoras de titanato de bário, à partir da implementação da técnica HRS sintonizável de femtossegundos, de modo a compreender a relação entre as propriedades lineares e não lineares e arquitetura/estrutura de materiais.

Em referência ao sistema molecular estudado, os derivados de acetofenona de cinamaldeído, além da determinação da dispersão de β , medidas experimentais de espectroscopia linear e não linear contribuíram para a caracterização e determinação dos parâmetros fotofísicos e a aplicação destes parâmetros nas simulações realizadas. Foi possível observar que os valores experimentais de β apresentam uma significativa mudança dependendo da força do caráter aceitador e doador de elétrons inserido na estrutura, principalmente próximo da região de engrandecimento por A2F. Isto, de fato, pode ser explicado com os resultados da simulação do modelo fenomenológico SOES, que apresentou concordância com os dados experimentais para todas as amostras.

Além desse esclarecer sobre a região por engrandecimento por A2F pela presença do termo (R_{A2F}), o incremento nos valores de β – devido à inclusão destes diferentes grupos – está associado à adição de uma nova componente que, para as moléculas estudadas, está principalmente relacionada à magnitude do valor do momento de dipolo do segundo estado excitado (μ_{02}). Os espectros da seção de choque de absorção de dois fótons apresentaram as mesmas transições permitidas por A1F e uma excelente ajuste com os dados experimentais (técnica de Varredura-Z) e simulação via modelo SOES. Além disto, possuem uma dependência com o grupo inserido na estrutura, em que modifica apenas a amplitude da banda de A2F de maior energia. Por fim, foi demonstrado que os parâmetros fotofísicos obtidos separadamente pela simulação via SOES, para a seção de choque de A2F ou β , apresentam os mesmos valores, demonstrando a confiabilidade das medidas experimentais em diferentes técnicas e caracterizações.

Referente aos polímeros quirais derivados de trifetilamina, foi realizado um estudo da dispersão não linear de segunda ordem em função da polarização. Além disto, medidas estruturais como DLS e AFM colaboraram a esclarecer os altos valores obtidos de $\chi^{(2)}$ e as diferenças desses valores entre as amostras. Os espectros de absorção linear dos quatro

polímeros são similares, em que a principal mudança está associada à banda de menor energia que está correlacionada aos diferentes cromóforos conectados na estrutura polimérica ao núcleo de trifenilamina. Os resultados obtidos pela polarização linear da dispersão de $\chi^{(2)}$ apresentaram perfis semelhantes e uma diferença significativa nos valores de pico. As medidas de DLS e AFM mostraram que o tamanho e a forma atuam como elementos essenciais juntamente com a força do caráter aceitador do cromóforo ligado à estrutura polimérica. Foi verificado via simulação do 2LM que a diferença significativa não se origina pelo engrandecimento por A2F (responsável pelos valores de pico).

Desta forma, correlacionando as análises estruturais, espectroscópicas e as simulações com os altos valores de $\chi^{(2)}$, sugere-se que a origem da GSH pode estar associada a um processo de QFM, além do engrandecimento pelo acoplamento da luz espalhada atuando como um nanorressonador polimérico. As medições de dispersão da atividade óptica da GSH mostraram uma diferença substancial nos valores de χ^2 entre as polarizações circulares à esquerda e direita. Um dos principais motivos é, de fato, pela quiralidade estar diretamente conectada ao núcleo de binaftaleno e, desta maneira, os valores de θ^{GSH} tendem a diminuir quanto maior é o deslocamento para o vermelho na banda de absorção do cromóforo ligado ao núcleo de trifenilamina.

Para as três partículas semicondutoras de BaTiO₃ foi realizado um estudo da dispersão de χ^2 , contudo, em função do tamanho das partículas, de modo que medidas preliminares revelaram que a intensidade do sinal da GSH não depende da polarização incidente. A dispersão foi medida de 1064 até 1500 nm para todas as amostras, no qual as curvas de dispersão apresentaram perfis similares mas com diferentes magnitudes. Com os resultados estruturais obtidos por difração de raios-X, espectroscopia Raman e microscopia de varredura eletrônica, conclui-se que as diferentes magnitudes entre as amostras estão principalmente associadas aos diferentes tamanhos e distorção da rede (tetragonalidade).

Desta forma, as partículas maiores possuem um maior valor de pico de χ^2 devido à sua maior dimensão e distorção da rede tetragonal; esses valores de pico estão associados ao engrandecimento por espalhamento Mie, conforme o mostrado na figura de mérito. Ademais, o aumento da partícula não reflete em maiores valores efetivos de χ^2 . Para o intervalo de tamanhos estudados para as partículas de BaTiO₃, foi encontrado uma relação recíproca entre os valores de pico de volume normalizado $\chi^{(2)}$ como uma função de volume, em que esta queda significativa pode ser atribuída ao processo de espalhamento Mie.

Por fim, nesse trabalho foi apresentado diversos estudos espectroscópicos lineares e não lineares para a caracterização e determinação das propriedades ópticas lineares e não lineares em sistemas moleculares e supramoleculares, contemplando a classe de materiais orgânicos e inorgânicos. Em especial, foi implementada de maneira pioneira no grupo a técnica de HRS sintonizável de femtossegundos, que mostrou ser um sistema experimental eficiente e confiável tanto para medidas da hiperpolarizabilidade de primeira ordem (β) quanto para a susceptibilidade óptica de segunda ordem ($\chi^{(2)}$) em soluções nas diferentes classes de materiais estudados. Desta forma, esta tese além da implementação deste sistema experimental, que irá permitir o estudo de novos materiais para o grupo, também traz resultados inéditos que podem ser usados com um guia para a síntese de novos compostos visando a otimização principalmente da resposta óptica não linear de segunda ordem.

REFERÊNCIAS

- 1 IWU, Y. *et al.* Applications of topological photonics in integrated photonic devices. *Advanced Optical Materials*; v. 5, 2017. DOI: 10.1002/adom.201700357.
- 2 VENDRELL, M. *et al.* Combinatorial strategies in fluorescent probe development. *Chemical Reviews*, v.112, p. 4391–4420, 2012.
- 3 SHABEEB, G. M. *et al.* Investigating the nonlinear optical properties of poly eosin-Y phthalate solution under irradiation with low power visible CW laser light. *Physica B: condensed matter*, v. 578, p. 411847, 2020.
- 4 NAGARAJA, K. K. *et al.* Third-order nonlinear optical properties of Mn doped ZnO thin films under cw laser illumination. *Optical Materials*, v. 35, p. 431–439, 2013.
- 5 MARTIN, K. I.; CLARKSON, W. A.; HANNA, D. C. Self-suppression of axial mode hopping by intracavity second-harmonic generation. *Optics Letters*, v. 22, p. 375, 1997.
- 6 SMITH, R. Theory of intracavity optical second-harmonic generation. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 6, p. 215–223, 1970.
- 7 Maiman, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, v. 187, p. 493–494, 1960.
- 8 FRANKEN, P. A. *et al.* Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, v. 7, p. 118–119, 1961.
- 9 CAMPO, J. *et al.* First hyperpolarizability dispersion of the octupolar molecule crystal violet: multiple resonances and vibrational and solvation effects. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, p. 16467–16478, 2010.
- 10 JING, Z. *et al.* Two-photon resonant hyperpolarizability of an H-shaped molecule studied by wavelength-tunable hyper-Rayleigh scattering. *Journal of Chemical Physics*, v.133, p. 244503, 2010.
- 11 BELFIELD, K. D. *et al.* Two-photon absorption cross section determination for fluorene derivatives: analysis of the methodology and elucidation of the origin of the absorption processes. *Journal of Physical Chemistry B*, v.111, p.12723–12729, 2007.
- 12 BELFIELD, K. D. *et al.* Multiphoton-absorbing organic materials for microfabrication, emerging optical applications and non-destructive three-dimensional imaging. *Journal of Physical Organic Chemistry*, v.13, p. 837–849, 2010.
- 13 SZEREMETA, J. *et al.* The two-photon absorption cross-section studies of CsPbX₃ (X = I, Br, Cl) nanocrystals. *Nanomaterials*, v.10, p.1054, 2020.
- 14 CICHY, B. *et al.* Third-order nonlinear optical response of CuInS₂ quantum dots—Bright probes for near-infrared biodetection. *Applied Physics Letters*, 2013. DOI: 10.1063/1.4811786.

- 15 VIVAS, M. G. *et al.* Two-photon absorption of ZnS quantum dots: interpreting the nonlinear spectrum. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, p. 8530–8535, 2013.
- 16 SAMANTA, P. K.; MISRA, R. Intramolecular charge transfer for optical applications. *Journal of Applied Physics*, v.133, n. 2, p. 020901, 2023.
- 17 SEBRIS, A. *et al.* Photophysical and electrical properties of highly luminescent 2/6-triazolyl-substituted push–pull purines. *ACS Omega*, v.7, p. 5242–5253, 2022.
- 18 MEHKOOM, M. *et al.* Molecular structure tuning impact on optical linearity and nonlinearity of novel push-pull conjugated organic systems for photonic applications. *Journal of Molecular Structure*, v.1278, 134921, 2023.
- 19 MEIJER, E. W.; HAVINGA, E. E.; RIKKEN, G. L. J. A. Second-harmonic generation in centrosymmetric crystals of chiral molecules. *Physical Review Letters*, v.65, p. 37–39, 1990
- 20 GONÇALVES, V. M. *et al.* Observation of distinct two-photon transition channels in CdTe quantum dots in a regime of very strong confinement. *Materials*, v. 10, p. 363, 2017.
- 21 MAJLES, A. M. H. *et al.* Nonlinear optical properties of CdTe nanocrystals synthesized by a green room temperature solution method. *Applied Physics B*, v. 118, p. 567–572, 2015.
- 22 LIU, H. *et al.* Spectral and nonlinear optical properties of quasi-type II CdSe/CdS nanotadpoles. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 124, p. 27840–27847, 2020.
- 23 GIESEKING, R. L.; RISKÓ, C.; BRÉDAS, J-L. Distinguishing the effects of bond-length alternation versus bond-order alternation on the nonlinear optical properties of π -conjugated chromophores. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v.6, p. 2158–2162, 2015
- 24 TOLBERT, L. M.; ZHAO, X. Beyond the cyanine limit: peierls distortion and symmetry collapse in a polymethine dye. *Journal of the American Chemical Society*, v.119, p. 3253–3258, 1997.
- 25 VIVAS, M. G.; DE BONI, L.; MENDONÇA, C. R. Two-photon spectroscopy of organic materials. In: GUPTA, V. P. (ed). *Molecular and laser spectroscopy*. Berlin: Elsevier, 2018. p. 165–191.
- 26 REBANE, A. *et al.* Relation between two-photon absorption and dipolar properties in a series of fluorenyl-based chromophores with electron donating or electron withdrawing substituents. *Journal of Physical Chemistry A*, v.115, p. 4255–4262, 2011.
- 27 LEE, S. *et al.* Dependence of the two-photon absorption cross section on the conjugation of the phenylacetylene linker in dipolar Donor–bridge–acceptor chromophores. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 109, p. 9767–9774, 2005.
- 28 DE BONI, L. *et al.* Two-photon absorption dependence on the temperature for azoaromatic compounds: effect of molecular conformation. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, p. 6222–6224, 2007.
- 29 ERIKSSON, T.; BJÖRKMAN, S.; HÖGLUND, P. Clinical pharmacology of thalidomide.

European Journal of Clinical Pharmacology, v.57, p. 365–376, 2001.

30 LI, Z.; LI, Q.; QIN, J. Some new design strategies for second-order nonlinear optical polymers and dendrimers. *Polymer Chemistry*, v. 2, p.2723, 2011.

31 DALTON, L. R.; SULLIVAN, P. A.; BALE, D. H. Electric field poled organic electrooptic materials: state of the art and future prospects. *Chemical Reviews*, v. 110, p. 25–55, 2010.

32 OKAMOTO, Y. Chiral polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 25, p.159–162, 2000.

33 ZHANG, C. *et al.* Super-resolution second-harmonic generation imaging with multifocal structured illumination microscopy. *Nano Letters*, v. 23, p. 7975–7982, 2023.

34 JAMES, D. S.; CAMPAGNOLA, P. J. Recent advancements in optical harmonic generation microscopy: applications and perspectives. *BME Frontiers*, 2021. DOI: 10.34133/2021/3973857.

35 SHOULDERS, M. D.; RAINES, R. T. Collagen structure and stability. *Annual Review of Biochemistry*, v.78, p. 929–958, 2009.

36 YEH, A. T. *et al.* Selective corneal imaging using combined second-harmonic generation and two-photon excited fluorescence. *Optics Letters*, v. 27, p. 2082, 2002.

37 COX, G. *et al.* 3-Dimensional imaging of collagen using second harmonic generation. *Journal of Structural Biology*, v. 141, p. 53–62, 2003.

38 SU, P-J. *et al.* Determination of collagen nanostructure from second-order susceptibility tensor analysis. *Biophysical Journal*, v.100, p. 2053–2062, 2011.

39 THE NOBEL COMMITTEE FOR CHEMISTRY. Illustration: quantum effects arise when particles shrink. 2023. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2023/press-release>. Acesso em: 23 jan. 2024.

40 PADILHA, L. A. *Estudo de fenômenos ópticos ultrarápidos lineares e não lineares em pontos quânticos semicondutores*. Tese (Doutorado) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

41 EFROS, A. L. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. *Soviet Physics: semiconductors*, v. 16, p. 772–775, 1982.

42 BRUS, L. E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. *Journal of Chemical Physics*, v. 79, p. 5566–5571, 1983.

43 MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, v. 115, p. 8706–8715, 1993.

44 PADILHA, L. A. *et al.* Carrier multiplication in semiconductor nanocrystals: influence of

- size, shape, and composition. *Accounts of Chemical Research*, v. 46, p. 1261–1269, 2013.
- 45 SEMONIN, O. E. *et al.* Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via MEG in a quantum dot solar cell. *Science*, v. 334, p. 1530–1533, 2011.
- 46 CARUGE, J. M. *et al.* Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers. *Nature Photonics*, v.2, p. 247–250, 2008.
- 47 SUN, Q. *et al.* Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots. *Nature Photonics*, v.1, p. 717–722, 2007.
- 48 MICHALET, X. *et al.* Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. *Science*, v. 307, p. 538–544, 2005.
- 49 PARK, Y-S. *et al.* Colloidal quantum dot lasers. *Nature Reviews Materials*, v.6, p. 382–401, 2021.
- 50 KONSTANTATOS, G. *et al.* Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors. *Nature*, v. 442, p. 180–183, 2006.
- 51 XU, Y. *et al.* Two-Photon-pumped Perovskite semiconductor nanocrystal lasers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 138, p. 3761–3768, 2016.
- 52 WANG, Y. *et al.* Nonlinear absorption and low-threshold multiphoton pumped stimulated emission from all-inorganic perovskite nanocrystals. *Nano Letters*, v. 16, p. 448–453, 2016.
- 53 CHUNG, S-J. *et al.* Extended squaraine dyes with large two-photon absorption crosssections. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, p. 14444–14445, 2006.
- 54 CHEN, J. *et al.* Size- and wavelength-dependent two-photon absorption cross-section of CsPbBr₃ Perovskite quantum dots. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v.8, p. 2316–2321, 2017.
- 55 KIM, E. *et al.* Second-harmonic generation of single BaTiO₃ nanoparticles down to 22 nm diameter. *ACS Nano*, v. 7, n. 6, p. 5343–5349, 2013.
- 56 JACKSON, J. *Classical electrodynamics*. New York: Wiley, 1998.
- 57 FOWLES, G. *Introduction to modern physics*. 4th ed. New York: Dover Publications, 1989.
- 58 BOYD, R. *Nonlinear optics*. New York: Academic Press, 2020.
- 59 OUDAR, J. L.; CHEMLA, D. S. Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment. *Journal of Chemical Physics*, v. 66, p. 2664–2668, 1977.
- 60 SOUCY, N. V. Acetophenone. In: *Encyclopedia of toxicology*. 3rd ed. Berlin: Springer, 2014. p. 43–45.

- 61 GÖPPERT-MAYER, M. Elementary processes with two quantum transitions. *Annalen der Physik*, v. 18, p. 466–479, 2009.
- 62 BONIN, K. D.; MCILRATH, T. J. Two-photon electric-dipole selection rules. *Journal of the Optical Society of America B*, v.1, p. 52, 1984.
- 63 LIM E. *Excited states*. New York: Academic Express, 1977.
- 64 VIVAS, M. *Relação entre a estrutura molecular e as propriedades de absorção de multifótons em compostos orgânicos pi conjugados*. 2011. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 65 LYKOS, P. The Beer-Lambert law revisited: a development without calculus. *Journal of Chemical Education*, v. 69, p. 730, 1992.
- 66 PARNIS, J. M.; OLDHAM, K. B. Beyond the Beer-Lambert law: the dependence of absorbance on time in photochemistry. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry*, v. 267, p. 6–10, 2013.
- 67 TERHUNE, R. W.; MAKER, P. D.; SAVAGE, C. M. Measurements of nonlinear light scattering. *Physical Review Letters*, v. 14, p. 681–684, 1965.
- 68 BOSSHARD, C. *et al.* Second-order polarizabilities of nitropyridine derivatives determined with electric-field-induced second-harmonic generation and a solvatochromic method: a comparative study. *Journal of Applied Physics*, v. 71, p. 1594–1605, 1992.
- 69 CLAYS, K.; PERSOONS, A. Hyper-Rayleigh scattering in solution. *Physical Review Letters*, v. 66, p. 2980–2983, 1991.
- 70 MAZURENKO, V. V. *et al.* First-principles modeling of magnetic excitations in Mn-12. *Physical Review B*, v.89, p. 214422, 2014.
- 71 KLEINMAN, D. A. Nonlinear dielectric polarization in optical media. *Physical Review*, v. 126, p. 1977–1979, 1962.
- 72 BELSLEY, M. Second-order nonlinear optical characterization techniques: an introduction, by Thierry Verbiest, Koen Clays and Vincent Rodriguez. *Contemporary Physics*, v. 52, p. 484–485, 2011.
- 73 CYVIN, S. J.; RAUCH, J. E.; DECIUS, J. C. Theory of hyper-Raman effects (Nonlinear Inelastic Light Scattering): selection rules and depolarization ratios for the second-order polarizability. *Journal of Chemical Physics*, v.43, p. 4083–4095, 1965.
- 74 CLAYS, K.; PERSOONS, A. Application of hyper-Rayleigh scattering for the experimental determination of molecular structure in monomers and polymers. *Journal of Molecular Structure*, v. 521, p. 303–313, 2000.
- 75 HEESINK, G J. T. *et al.* Determination of hyperpolarizability tensor components by depolarized hyper Rayleigh scattering. *Physical Review Letters*, v.71, p. 999–1002, 1993.

- 76 HUYSKENS, F. L.; HUYSKENS, P. L.; PERSOONS, A. P. Solvent dependence of the first hyperpolarizability of p-nitroanilines: differences between nonspecific dipole–dipole interactions and solute–solvent H-bonds. *Journal of Chemical Physics*, v.108, p. 8161–8171, 1998.
- 77 TENG, C. C.; GARITO, A. F. Dispersion of the nonlinear second-order optical susceptibility of organic systems. *Physical Review B*, v.28, p. 6766–6773, 1983.
- 78 HUBBARD, S. F.; PETSCHKEK, R. G.; SINGER, K. D. Spectral content and dispersion of hyper-Rayleigh scattering. *Optics Letters*, v. 21, p. 1774, 1996.
- 79 FRANZEN, P. LI; MISOGUTI, L. ZILIO, S. C. Hyper-Rayleigh scattering with picosecond pulse trains. *Applied Optics*, v. 47, p. 1443, 2008.
- 80 SCIUTI, L. F. *et al.* Modeling the First-order molecular hyperpolarizability dispersion from experimentally obtained one- and two-photon absorption. *Journal of Physical Chemistry A*, v.126, p. 2152–2159, 2022.
- 81 KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. Two-photon excitation in CaF₂: Eu²⁺. *Physical Review Letters*, v. 7, p. 229–231, 1961.
- 82 BELFIELD, K. D. *et al.* Photophysical characterization, two-photon absorption and optical power limiting of two fluorenylperylene diimides. *Journal of Physical Chemistry C*, v.112, p. 5618–5622, 2008.
- 83 LAZAR, J. *et al.* Two-photon polarization microscopy reveals protein structure and function. *Nature Methods*, v.8, p. 684–690, 2011.
- 84 CORREDOR, C. C.; HUANG, Z-L.; BELFIELD. K. D. Two-photon 3D optical data storage via fluorescence modulation of an efficient fluorene dye by a photochromic diarylethene. *Advanced Materials*, v.18, p. 2910–2914, 2006.
- 85 BHAWALKAR, J. D. *et al.* Two-photon photodynamic therapy. *Journal of Clinical Laser Medicine & Surgery*, v.15, p. 201–204, 1997.
- 86 SHEIK-BAHAE, M. *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v.26, p. 760–769, 1990.
- 87 SILVA, E. M. P. *et al.* Do cinnamylideneacetophenones have antioxidant properties and a protective effect toward the oxidation of phosphatidylcholines? *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 121, p. 331–337, 2016.
- 88 PIWOCKA, K.; BIELAK-ZMIJEWSKA. A. SIKORA, E. Curcumin induces caspase-3-independent apoptosis in human multidrug-resistant cells. *Annals of the New York Academy of Sciences*, v. 973, p. 250–254, 2002.
- 89 CHUANG, S. E. *et al.* Curcumin-containing diet inhibits diethylnitrosamine-induced murine hepatocarcinogenesis. *Carcinogenesis*, v. 21, p. 331–335, 2000.
- 90 NANJI, A. A. *et al.* Curcumin prevents alcohol-induced liver disease in rats by inhibiting

the expression of NF- κ B-dependent genes. *American Journal of Physiology - gastrointestinal and liver physiology*, v. 284, n. 2, p. G321, 2003.

91 DUVOIX, A. *et al.* Chemopreventive and therapeutic effects of curcumin. *Cancer Letters*, v. 223, p. 181–190, 2005.

92 ZHANG, F. *et al.* Curcumin inhibits cyclooxygenase-2 transcription in bile acid- and phorbol ester-treated human gastrointestinal epithelial cells. *Carcinogenesis*, v.20, p. 445–451, 1999.

93 POLAQUINI, C. *et al.* Antibacterial and antitubercular activities of cinnamylideneacetophenones. *Molecules*, v. 22, p. 1685, 2017.

94 BARTKOWIAK, W.; ZALEŚNY, R.; LESZCZYNSKI, J. Relation between bond-length alternation and two-photon absorption of a push–pull conjugated molecules: a quantumchemical study. *Chemical Physics*, v.287, p. 103–112, 2003.

95 VIVAS, M. G. *et al.* Molecular structure – optical property relationships for a series of non-centrosymmetric two-photon absorbing push-pull triarylamine molecules. *Scientific Reports*, v. 4, p. 4447, 2014.

96 PINTO, D. C. G. A. *et al.* Synthesis of 3-Benzoyl-4-styryl-2-pyrazolines and their oxidation to the corresponding pyrazoles. *European Journal of Organic Chemistry*, v.14, p. 2593–2599, 2000.

97 LÉVAI, A. *et al.* Synthesis of 3-aryl-5-styryl-2-pyrazolines by the reaction of (E,E)-cinnamylideneacetophenones with hydrazines and their oxidation into pyrazoles. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, v. 39, p.751–758, 2002.

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

99 CUSTODIO, J. M. F. *et al.* Second-order nonlinear optical properties of two chalcone derivatives: insights from sum-over-states. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 23, p. 6128–6140, 2021.

100 CUSTODIO, J.M. F. *et al.* Chalcone as potential nonlinear optical material: a combined theoretical, structural and spectroscopic study. *Journal of Physical Chemistry A*, v.10, p. 5931-5941, 2019

101 ABEGÃO, L. M.G. *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*, v.227, p.117772, 2020.

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

103 GUPTA, V. P. *Molecular and laser spectroscopy*. Amsterdam: Elsevier, 2018.

- 104 CHARTON, M. Application of the Hammett equation to substituent effects on π donors in charge-transfer complex formation. II. multiply substituted donors. *Journal of Organic Chemistry*, v.31, p.2996–3000, 1966.
- 105 SADLEJ-SOSNOWSKA, N.; KIJAK, M. Excited state substituent constants: to Hammett or not? *Structural Chemistry*, v. 23, p.359–365, 2012.
- 106 HANSCH, C.; LEO, A.; TAFT, R. W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chemical Reviews*, v. 91, p. 165–195, 1991.
- 107 FECKOVÁ, M. *et al.* Nonlinear optical properties of pyrimidine chromophores. *Dyes and Pigments*, v. 182, p. 108659, 2020.
- 108 KATO, N. Optical second harmonic generation microscopy: application to the sensitive detection of cell membrane damage. *Biophysical Reviews*, v.11, p. 399–408, 2019.
- 109 DUDENKOVA, V. V. *et al.* Examination of collagen structure and state by the second harmonic generation microscopy. *Biochemistry (Moscow)*, v. 84, p. 89–107, 2019.
- 110 BURLAND, D. M.; MILLER, R. D.; WALSH, C. A. Second-order nonlinearity in poledpolymer systems. *Chemical Reviews*, v.94, p. 31–75, 1994.
- 111 KOECKELBERGHS, G. *et al.* Synthesis and properties of chiral helical chromophorefunctionalised polybinaphthalenes for second-order nonlinear optical applications. *Polymer*, v. 44, p. 3785–3794, 2003.
- 112 YU, L. *et al.* Poled polymers and their nonlinear optics. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 11, p. 1226–1241, 2023.
- 113 LI X-L. *et al.* Two Chiral Yb III enantiomeric pairs with distinct enantiomerically pure N-donor ligands presenting significant differences in photoluminescence, circularly polarized luminescence, and second-harmonic generation. *Inorganic Chemistry*, v.62, p. 4351–4360, 2023.
- 114 BARZIC, A. I. *et al.* Polyimide-derived supramolecular systems containing various amounts of azochromophore for optical storage uses. *Polymers*, v. 15, p.1056, 2023.
- 115 SI, J. *et al.* Optical poling and its application in optical storage of a polyimide film with high glass transition temperature. *Applied Physics Letters*, v.72, p. 762–764, 1998.
- 116 CHEN, W. *et al.* Push-pull heptamethines near the cyanine limit exhibiting large quadratic electro-optic effect. *Advanced Materials*, 2023. DOI: 10.1002/adma.202306089.
- 117 HE, G. S. *et al.* Multiphoton absorbing materials: molecular designs, characterizations, and applications. *Chemical Reviews*, v. 108, p. 1245–1330, 2008.
- 118 ZENG, Q. *et al.* Convenient attachment of highly polar azo chromophore moieties to disubstituted polyacetylene through polymer reactions by using “click” chemistry. *Macromolecules*, v. 40, p. 5634–5637, 2007.

- 119 LI, Z. *et al.* Two types of nonlinear optical polyurethanes containing the same isolation groups: syntheses, optical properties, and influence of binding mode. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, p. 14943–14949, 2009.
- 120 LI, Z. *et al.* Click modification of azo-containing polyurethanes through polymer reaction: convenient, adjustable structure and enhanced nonlinear optical properties. *Dyes and Pigments*, v. 81, p. 264–272, 2009.
- 121 LI, Z. *et al.* The role of introduced isolation groups in PVK-based nonlinear optical polymers: enlarged nonlinearity, improved processibility, and enhanced thermal stability. *Polymer*, v. 50, p. 2806–2814, 2009.
- 122 ZHU, Z. *et al.* New azobenzene-containing polyurethanes: post-functional strategy and second-order nonlinear optical properties. *Dyes and Pigments*, v.78, p. 199–206, 2008
- 123 LI, Z. *et al.* Controlling nonlinear optical effects of polyurethanes by adjusting isolation spacers through facile postfunctional polymer reactions. *Polymer*, v. 48, p. 3650–3657, 2007.
- 124 LI, Z. *et al.* Novel second-order nonlinear optical main-chain polyurethanes: adjustable subtle structure, improved thermal stability and enhanced nonlinear optical property. *Polymer*, v. 48, p. 5520–5529, 2007.
- 125 LI, Q. *et al.* From controllable attached isolation moieties to possibly highly efficient nonlinear optical main-chain polyurethanes containing indole-based chromophores. *Journal of Physical Chemistry B*, v.111, p. 508–514, 2007.
- 126 LI, Z. *et al.* An attempt to modify nonlinear optical effects of polyurethanes by adjusting the structure of the chromophore moieties at the molecular level using “click” chemistry. *Macromolecules*, v. 39, p. 8544–8546, 2006.
- 127 ROBINSON, B. H. *et al.* The molecular and supramolecular engineering of polymeric electro-optic materials. *Chemical Physics*, v. 245, p. 35–50, 1999.
- 128 LI, Z. *et al.* Structural control of the side-chain chromophores to achieve highly efficient nonlinear optical polyurethanes. *Macromolecules*, v.39, p. 6951–6961, 2006.
- 129 YU, D.; GHARAVI A, Y. U. L. Novel aromatic polyimides for nonlinear optics. *Journal of the American Chemical Society*, v.117, p. 11680–11686, 1995.
- 130 WANG, F. *et al.* Progress toward device-quality second-order NLO materials: 3. electrooptic activity of polymers containing E, E, E -[4-(N, N -Dialkylamino)-phenyl]pentadienylidene-3-phenyl- 5-isoxazolone chromophores. *Chemistry of Materials*, v. 11, p. 2285–2288, 1999.
- 131 HARPER, A. W. *et al.* Translating microscopic optical nonlinearity into macroscopic optical nonlinearity: the role of chromophore electrostatic interactions. *Journal of the Optical Society of America B*, v.15, p. 329, 1998.
- 132 CAMPO, J. *et al.* Highly sensitive setup for tunable wavelength hyper-Rayleigh

scattering with parallel detection and calibration data for various solvents. *Optics Express*, v.17, p.4587, 2009.

133 DOS SANTOS, C. H. D. *et al.* Observation of the two-photon transition enhanced first hyperpolarizability spectra in cinnamaldehyde derivatives: a femtosecond regime study. *Journal of Chemical Physics*, 2022. DOI: 10.1063/5.0151622.

134 FONSECA, R. D. *et al.* First-order hyperpolarizability of triphenylamine derivatives containing cyanopyridine: molecular branching effect. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, p. 1770–1778, 2018.

135 JOULAUD, C. *et al.* Characterization of the nonlinear optical properties of nanocrystals by hyper Rayleigh scattering. *Journal of Nanobiotechnology*, v. 11, p. S8, 2013.

136 EL HARFOUCH, Y. *et al.* Hyper-Rayleigh scattering from gold nanorods. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, p. 609–616, 2014.

137 RODRIGUEZ, E V. *et al.* Hyper-Rayleigh scattering from BaTiO₃ and PbTiO₃ nanocrystals. *Chemical Physics Letters*, v. 467, p. 335–338, 2009.

138 CHEN, D. *et al.* Broad photoluminescence and second-harmonic generation in the noncentrosymmetric organic–inorganic hybrid halide (C₆H₅(CH₂)₄NH₃)₄MX₇·H₂O (M = Bi, In, X = Br or I). *Chemistry of Materials*, v.33, p.8106–8111, 2021.

139 CLAYS, K. J. *et al.* Characterization of polymeric nonlinear optical materials by hyper-Rayleigh scattering in solution. *Proceedings of the SPIE*, v. 2025, p. 182, 1993.

140 HSU, C-C. *et al.* Conformation of substituted poly-norbornene polymers studied by hyper-Rayleigh scattering at 1064 nm. *Chemical Physics Letters*, v.311, p. 355–361, 1999.

141 KAURANEN, M.; VERBIEST, T.; PERSOONS, A. Chiral materials in second-order nonlinear optics. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, v. 08, p. 171–189, 1999.

142 KAURANEN, M. *et al.* Supramolecular second-order nonlinearity of polymers with orientationally correlated chromophores. *Science*, v. 270, p. 966–969, 1995.

143 VERBIEST, T. *et al.* Strong enhancement of nonlinear optical properties through supramolecular chirality. *Science*, v. 282, p. 913–915, 1998.

144 KOECKELBERGHS, G. *et al.* Synthesis and properties of new chiral donor-embedded polybinaphthalenes for nonlinear optical applications. *Macromolecules*, v. 37, p. 8530–8537, 2004.

145 KOECKELBERGHS, G. *et al.* Synthesis and properties of chiral donor-embedded polybinaphthalenes for nonlinear optical applications. *Chemistry of Materials*, v.15, p. 2870–2872, 2003.

146 DIPOLD, *et al.* Probing the Strong near-ir two-photon transition in supramolecular triphenylamine-based polymers by nonlinear absorption spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 124, p. 6147–6153, 2020.

- 147 FEJER, M. M. *et al.* Quasi-phase-matched second harmonic generation: tuning and tolerances. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v.28, p. 2631–2654, 1992.
- 148 ELSHOCHT, S. *et al.* Enhancement of nonlinear optical properties through supramolecular chirality. *MRS Proceedings*, v.561, p. 15, 1999.
- 149 FRIGENTI, G. F. *et al.* Nonlinear effects in optical micro- and nanoresonators. *In: Advances in Nonlinear Photonics*, p.439, 2023. DOI: 10.1016/B978-0-32-398384-6.00022-X.
- 150 MEIJER, E.W.; HAVINGA, E. E. Optical activity in the hyperpolarizability. *Synthetic Metals*, v.57, p. 4010–4017, 1993.
- 151 SHUAI, Z. *et al.* Singlet and triplet exciton formation rates in conjugated polymer lightemitting diodes. *Physical Review Letters*, v. 84, p. 131–134, 2000.
- 152 COLLINS, J. T. *et al.* First observation of optical activity in hyper-rayleigh scattering. *Physical Review X*, v. 9, p. 011024, 2019.
- 153 LIU, Z. *et al.* Circularly polarized luminescence from axially chiral binaphthalenebridged BODIPY. *Dyes and Pigments*, v.181, p. 108593, 2020.
- 154 SONG, J. *et al.* Synthesis and characterization of polybinaphthalene incorporating chiral (R) or (S)-1,1'-binaphthalene and oxadiazole units by Heck reaction. *European Polymer Journal*, v. 42, p.663–669, 2006.
- 155 WANG, Y. *et al.* Amplification effect of circularly polarized luminescence induced from binaphthyl-based zinc chiral coordination polymers. *Materials Chemistry Frontiers*, v. 2, p. 554–558, 2018.
- 156 GAO, X. *et al.* (R)-Binaphthyl derivatives as chiral dopants: substituent position controlled circularly polarized luminescence in liquid crystals. *Chemical Communications*, v.55, p. 5914–5917, 2019.
- 157 YIN, F. *et al.* Transparent lead-free ferroelectric (K, Na)NbO₃ single crystal with giant second harmonic generation and wide mid-infrared transparency window. *Advanced Optical Materials*, 2022. DOI: 10.1002/adom.202201721.
- 158 BARANOVA, I. M. *et al.* Optical second harmonic generation: role of symmetry and local resonances (review). *Quantum Electronics*, v. 52, p. 407–312, 2022.
- 1
59 CLABEL, H. U. *et al.* Nonlinear optical properties in perovskite structure and their Applications. *In: NIE, W.; INIEWSKI, K. (ed.). Metal-Halide Perovskite semiconductors*. New York: Springer, p. 185–219, 2023.
- 160 MA, C. YAN, J. *et al.* Enhanced second harmonic generation in individual barium titanate nanoparticles driven by Mie resonances. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 5, p. 4810–4819, 2017.
- 161 NAKAYAMA, Y. *et al.* Tunable nanowire nonlinear optical probe. *Nature*, v. 447, p.

1098–1101, 2007.

162 WANG, Y. *et al.* Synthesis of cubic LiNbO₃ nanoparticles and their application in vitro bioimaging. *Applied Physics A*, v. 117, p. 2121–2126, 2014.

163 SENTHILKUMAR, P. *et al.* Enhancement of nonlinear optical and temperature dependent dielectric properties of Ce:BaTiO₃ nano and submicron particles. *Materials Research Express*, v. 4, p. 085027, 2017.

164 RIPTO, J. *et al.* Second harmonic spectroscopy of ZnO, BiFeO₃ and LiNbO₃ and LiNbO₃ nanocrystals. *Optical Materials Express* 2019; 9: 1955.

165 BUTET, J. *et al.* Sensing with Multipolar second harmonic generation from spherical metallic nanoparticles. *Nano Letters*, v. 12, p. 1697–1701, 2012.

166 SILVA R. B. *et al.* Second-order nonlinearity of NaNbO₃ nanocrystals with orthorhombic crystalline structure. *Journal of Luminescence*, v. 211, p. 121–126, 2019.

167 STAEDLER, D. *et al.* Harmonic Nanocrystals for biolabeling: a survey of optical properties and biocompatibility. *ACS Nano*, v. 6, p. 2542–2549, 2012.

168 GRANGE, R. *et al.* Imaging with second-harmonic radiation probes in living tissue. *Biomedical Optics Express*, v. 2, p. 2532, 2011.

169 HSIEH, C. L. *et al.* Bioconjugation of barium titanate nanocrystals with immunoglobulin G antibody for second harmonic radiation imaging probes. *Biomaterials*, v. 31, p. 2272–2277, 2010.

170 MCCUSKER, L. B. *et al.* Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, v. 32, p. 36–50, 1999.

171 BIANCHI, U. ; KLEEMANN, W. ; BEDNORZ, J. G. Raman scattering of ferroelectric Sr_{1-x}Ca_xTiO₃, x=0.007. *Journal of Physics: condensed matter*, v. 6, p. 1229–1238, 1994.

172 WEN, C. Structure and physical properties: inductive and mesomeric effects. *In*: WENT, C. (ed). *Work out organic chemistry*. London: Macmillan Education UK, 1998. p. 1–17.

173 HASBULLAH, N. N. *et al.* Photoluminescence activity of BaTiO₃ nanocubes via facile hydrothermal synthesis. *Journal of Materials Science: materials in electronics*, v. 30, p. 5149–5157, 2019.

174 CLABE, J. L. *et al.* Second harmonic generation in perovskite particles for bioimaging: unveiling the effects of particle size and structural modification. *Em elaboração*

175 KESWANI, B. C. *et al.* Role of A-site Ca and B-site Zr substitution in BaTiO₃ lead-free compounds: combined experimental and first principles density functional theoretical studies. *Journal of Applied Physics*, 2018. DOI: 10.1063/1.5021249.

176 MUKHERJEE, S. *et al.* Structure and electronic effects from Mn and Nb Co-doping for low band gap BaTiO₃ ferroelectrics. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 25, p. 14910–14923, 2021.

- 177 ARSHAD, M. *et al.* Correlation between structure, dielectric and multiferroic properties of lead free Ni modified BaTiO₃ solid solution. *Ceramics International*, v. 46, p. 27336–27351, 2020.
- 178 CLABE, H. *et al.* Growth process and grain boundary defects in Er doped BaTiO₃ processed by EB-PVD: A study by XRD, FTIR, SEM and AFM. *Applied Surface Science*, v. 493, p. 982–993, 2019.
- 179 LABEL, H. J. L. *et al.* Activation energy and its fluctuations at grain boundaries of Er³⁺:BaTiO₃ perovskite thin films: effect of doping concentration and annealing temperature. *Vacuum*, v.194, p. 110562, 2021.
- 180 AMORÍN H. *et al.* Nanostructuring effects in piezoelectric BiScO₃–PbTiO₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v.97, p. 2802–2809, 2014.
- 181 SPANIER, J. E. *et al.* Size-dependent properties of CeO₂–y nanoparticles as studied by Raman scattering. *Physical Review B*, v. 64, p. 245407, 2001.
- 182 OUNI, I. B. *et al.* Ca doping in BaTiO₃ crystal: effect on the Raman spectra and vibrational modes. *Journal of Applied Physics*, v. 121, 2017. DOI: 10.1063/1.4978507.
- 183 CHANDRAMOHAN, P. *et al.* Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe₂O₄. *Journal of Solid State Chemistry*, v.184, p. 89–96, 2011.
- 184 SATI, A. *et al.* Temperature-dependent dielectric loss in BaTiO₃: competition between tunnelling probability and electron-phonon interaction. *Materials Chemistry and Physics*, v.257, p. 123792, 2021.
- 185 FANO, U. Effects of Configuration interaction on intensities and phase shifts. *Physical Review*, v.124, p. 1866–1878, 1961.
- 186 WU, Y. *et al.* Temperature dependent Raman spectroscopic study of fano resonance in perovskite ferroelectric KTa_{1-x}Nb_xO₃ single crystal. *Optical Materials Express*, v. 12, p. 247, 2022.
- 187 DWIJ, V. *et al.* Fano resonance and relaxor behavior in Pr doped SrTiO₃: a Raman spectroscopic investigation. *Physica B: condensed matter*, v.620, p. 413265, 2021.
- 188 SENDOVA, M.; HOSTERMAN, B. D. Raman spectroscopic study of the size-dependent order parameter of barium titanate. *Journal of Applied Physics*, v.115, 2014. DOI: 10.1063/1.4880996.
- 189 TIMPU, F. *et al.* Second-harmonic enhancement with mie resonances in Perovskite nanoparticles. *ACS Photonics*, v. 4, p. 76–84, 2017.
- 190 CRAIG, F. *et al.* Absorption and scattering of light by small particles. New York: Wiley, 1998.
- 191 SMIRNOVA, D.; SMIRNOV, A. I, KIVSHAR, Y. S. Multipolar second-harmonic

generation by Mie-resonant dielectric nanoparticles. *Physical Review A*, v.97, n. 1, p.013807, 2018.

192 HSIEH, C-L. *et al.* Three-dimensional harmonic holographic microscopy using nanoparticles as probes for cell imaging. *Optics Express*, v. 17, p. 2880, 2009.

193 ROKE, S.; GONELLA, G. Nonlinear light scattering and spectroscopy of particles and droplets in liquids. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 63, p. 353–378, 2012.

194 JEN, S-H.; GONELLA, G.; DAI, H-L. The effect of particle size in second harmonic generation from the surface of spherical colloidal particles. I: experimental observations. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 113, p. 4758–4762, 2009.

195 DE BEER, A.G.F.; ROKE, S. Nonlinear Mie theory for second-harmonic and sumfrequency scattering. *Physical Review B*, v.79, p. 155420, 2009.

196 JEN, S-H.; DAI, H-L.; GONELLA, G. The effect of particles size in second harmonic generation from the surface of spherical colloidal particles. II: the nonlinear Rayleigh–Gans–Debye model. *Journal of Physical Chemistry C*, v.114, p. 4302–4308, 2010.

197 GONELLA, G.; DAI, H-L. Determination of adsorption geometry on spherical particles from nonlinear Mie theory analysis of surface second harmonic generation. *Physical Review B*, v. 84, n. 12, p. 121402, 2011.

198 HASHEMI, P.; SERVATKHAH, M.; POURMAND, R. Influence of polaron on second and third harmonic generation of tuned quantum dot/ring systems. *Optics Communications*, v. 506, p. 127551, 2022.

199 KHORDAD, R.; BAHRAMIYAN, H. The second and third-harmonic generation of modified Gaussian quantum dots under influence of polaron effects. *Superlattices and Microstructures*, v. 76, p. 163–173, 2014.

APÊNDICE A1 – Equações simplificadas para a simulação via SOES para a determinação da dependência espectral dos valores de β para os derivados de acetofenona de cinamaldeído.

Foi utilizado o modelo fenomenológico semi-clássico baseado na teoria da perturbação dependente do tempo. Este modelo é também conhecido como a soma de todos os estados essenciais (SOES) porque considera apenas a contribuição dos estados eletrônicos com maior probabilidade de transição. Desta maneira, o coeficiente da hiperpolarizabilidade dinâmica microscópica de primeira ordem pode ser escrita por:

$$\beta(-2\omega; \omega, \omega) = \sum'_{m,n} B_{mn} \quad (\text{A.I})$$

onde, m e n são estados excitados distintos da molécula e a descrição completa pode ser encontrada na ref¹.

Para as moléculas que apresentam apenas uma banda de absorção por um fóton (uma transição eletrônica), $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ tem apenas uma componente (B_{11}). No entanto, para duas bandas de absorção por um fóton, foi utilizado um modelo amortecido de três níveis ($n=1, m=2$) que possui uma contribuição com quatro componentes B_{11} , B_{22} , B_{12} , B_{21} . Quando os comprimentos de onda de bombeio estão longe da banda de maior energia permitida por absorção de dois fótons, a contribuição dos componentes B_{21} e B_{22} pode ser negligenciada porque a soma destes dois termos para o β global é inferior a 10 % para as moléculas estudadas e acabam induzindo mais parâmetros para o modelamento. Isto pode ser visto nas linhas tracejadas amarelas e verdes na Figura A-1. Portanto, uma forma simplificada mostrada na Eq. 5.1.2 do texto principal da tese (β_{3LM}) contém apenas os componentes B_{11} e B_{12} . Devido ao comportamento semelhante de todas as moléculas foi adotado por apresentar a simulação de apenas uma molécula (**C2**), incluindo o 3LM simplificado e completo apresentado na Figura A-1).

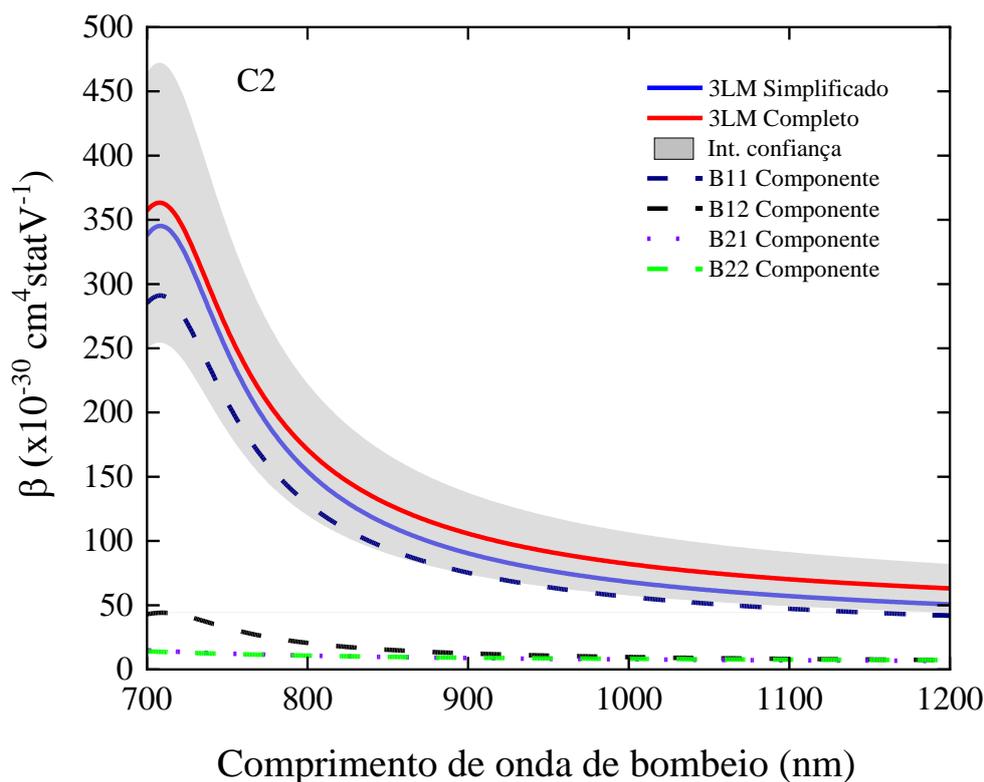


Figura A1 - As linhas sólidas vermelha e azul representam, respectivamente, o 3LM completo e o simplificado. A área cinzenta mostra o intervalo de confiança relativo ao modelo 3LM completo. Os respectivos componentes do modelo 3LM completo são apresentados em linhas tracejadas coloridas.

Fonte: Elaboradaa pelo autor

APÊNDICE A1.1 – Equações para a previsão dos valores de β para a inclusão de diferentes grupos doadores e aceitadores de elétrons pelo cálculo do parâmetro η para a estrutura estudada dos derivados de acetofenona de cinamaldeído.

$\lambda = 750 \text{ nm}$:

$$\beta(\eta) = (-1.44 \pm 0.08) \times 10^{-28} + (6.55 \pm 0.2) \times 10^{-31} \eta \quad (\text{cm}^4 \cdot \text{statV}^{-1}) \quad (\text{A-2})$$

$\lambda = 850 \text{ nm}$:

$$\beta(\eta) = (2.79 \pm 0.9) \times 10^{-29} + (1.20 \pm 0.3) \times 10^{-31} \eta \quad (\text{cm}^4 \cdot \text{statV}^{-1}) \quad (\text{A-3})$$

$\lambda = 1000 \text{ nm}$:

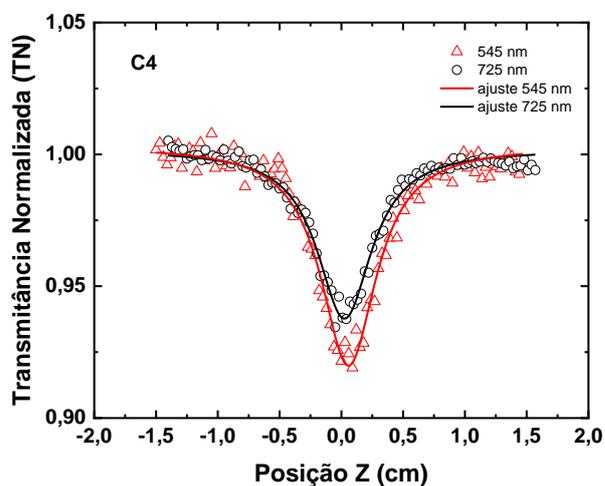
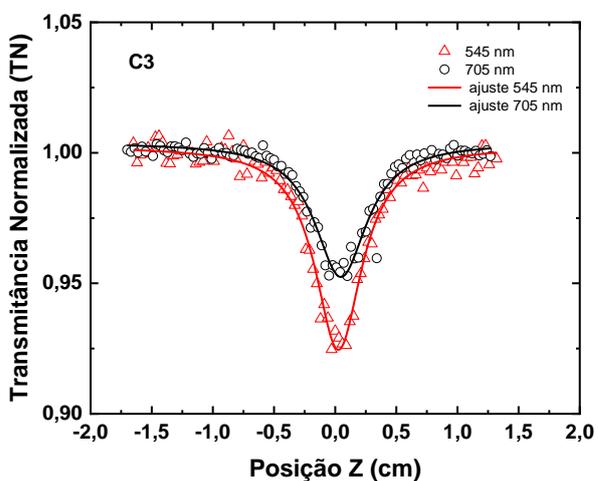
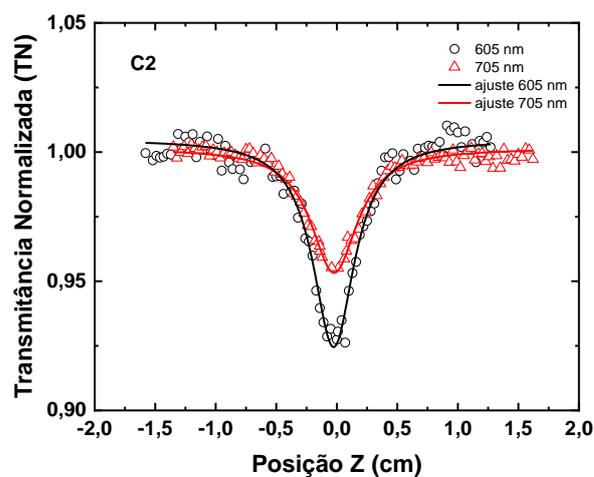
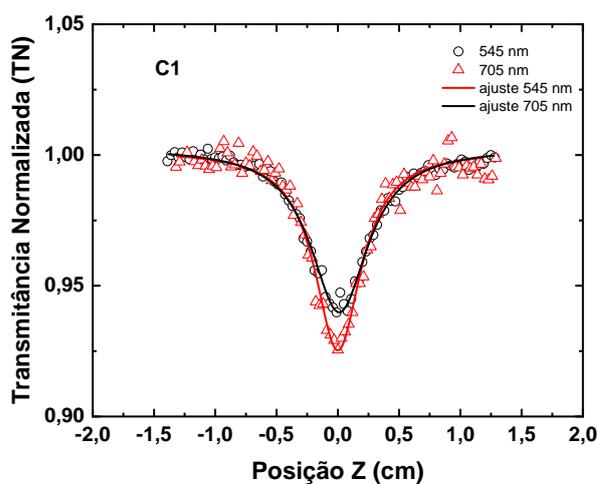
$$\beta(\eta) = (3.16 \pm 1.2) \times 10^{-29} + (3.78 \pm 1.1) \times 10^{-32} \eta \text{ (cm}^4 \cdot \text{statV}^{-1}) \quad (\text{A-4})$$

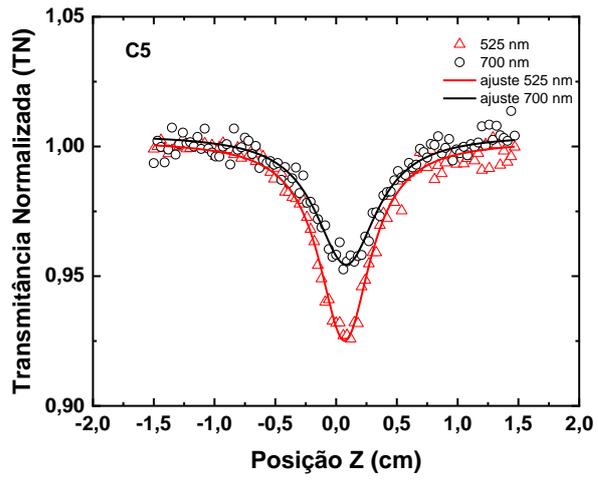
1200 nm:

$$\beta(\eta) = (2.49 \pm 0.8) \times 10^{-29} + (1.85 \pm 0.7) \times 10^{-32} \eta \text{ (cm}^4 \cdot \text{statV}^{-1}) \quad (\text{A-5})$$

Mais detalhes podem ser encontrados no material suplementar da ref.².

APÊNDICE A1.2 – Exemplos de curvas da assinatura-Z com fenda aberta para as amostras de acetofenonas de cinamaldeído .





APÊNDICE B – Informações sobre as medidas estruturais de espalhamento de luz dinâmico (DLS) e microscopia de força atômica realizada para as amostras dos polímeros quirais derivados de trifetilamina.

Vale a pena ressaltar que estas medidas foram realizadas em colaboração com o Grupo de Nanomedicina e Nanotoxicologia (GNano) alocado no Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP), liderado pelo Prof. Dr. Valtencir Zucolotto, que cedeu o equipamento para as medições. Sendo assim, as medidas de DLS foram realizadas para as quatro amostras de polímeros com concentrações na ordem de 10^{-6} M dissolvidas em DMSO puro, colocadas no ultrassom entre 10 e 20 minutos. As amostras foram inseridas todas em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Foi utilizado o equipamento da Marca *Malvern Panalytical* modelo *Zetasizer Pro* do laboratório de que utiliza como fonte de luz espalhadora um laser de He-Ne com emissão centrada em 633 nm com potência máxima de 10 mW. Mais detalhes do equipamento podem ser encontrados no seu site.

A sensibilidade na detecção de tamanho de partículas deste sistema varia de 0.3 à 10 μm , onde a detecção da luz espalhada é feita a 90 graus da incidência por um fotodiodo avalanche. A aquisição dos dados é feita pela comunicação do equipamento com o computador via USB através do software fornecido pelo fabricante denominado *Zetasizer*. Para cada amostra foram realizadas 3 baterias, sendo que em cada bateria é feita uma média de 20 medidas para o cálculo da distribuição de tamanhos. A Figura B1 ilustra a curva de distribuição de tamanho para as amostras estudadas, onde, dentro de cada gráfico, está denotado o tamanho médio e a respectiva polidispersividade (PDI).

As medidas de microscopia de força atômica (AFM) também foram realizadas para as quatro amostras dos polímeros quirais derivados de trifetilamina com toda a estrutura fornecida pelo Grupo de Fotônica. Foi preparado uma solução com concentração em torno de 10^{-4} M e seguido o procedimento similar a preparação das amostras para o experimento de DLS. Para a deposição das amostras, foi utilizado o método de *spin coating* com o equipamento da marca *Laurell Technologies* modelo *WS-650SZ-6NPP/LITE*. Para todas as amostras foi adotado um procedimento padrão baseado em estudos realizados na ref.³

Foi depositado uma gota da solução no centro da pastilha de silício com o *spin coater* parado e depois foi acelerado até uma velocidade de 3000 rpm por um tempo total de aproximadamente 60 segundos. Após a preparação da amostra, a mesma foi colocada no equipamento de AFM para as análises estruturais. O equipamento utilizado foi o da empresa *Nanosurf* modelo *FLEX-AFM*, capaz de medir a topografia de uma região espacial com resoluções nanométricas. A aquisição das imagens é feita através da interface do equipamento com computador via USB, através do software oferecido pelo fabricante. Além disto, o equipamento consta com anti-vibradores em sua base para evitar possíveis interferências vibracionais externas durante a medição. Em geral, iniciou-se as medidas com varreduras em regiões de 10x10 μm com uma resolução mais baixa (256 pontos/linha) e conforme for encontrado as regiões de interesse, a área é diminuída e a resolução aumentada (600 pontos/linha). O tratamento das imagens foi realizada com a ajuda do software *Gwyddion* na versão 2.62.

Referências

1. Sciuti LF, Abegão LMG, dos Santos CHD, et al. Modeling the First-Order Molecular Hyperpolarizability Dispersion from Experimentally Obtained One- and Two-Photon Absorption. *The Journal of Physical Chemistry A* 2022; 126: 2152–2159.
2. dos Santos CHD, Zucolotto Cocca LH, Pelosi AG, et al. Observation of the two-photon transition enhanced first hyperpolarizability spectra in cinnamaldehyde derivatives: A femtosecond regime study. *The Journal of Chemical Physics*; 158. Epub ahead of print 7 June 2023. DOI: 10.1063/5.0151622
3. Hall DB, Underhill P, Torkelson JM. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. *Polymer Engineering & Science* 1998; 38: 2039–2045.

APÊNDICE C - PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

1. **DOS SANTOS, CARLOS H. D.**; PELOSI, ANDRÉ G.; VALVERDE, JOÃO V.; COCCA, L.H.Z.; PINTO, DIANA C.G.A.; FAUSTINO, MARIA A.F.; MENDONÇA, CLEBER R.; SILVA, DANIEL L.; DE BONI, LEONARDO. Tuning the linear optical properties and two-photon absorption on the cinnamylideneacetophenone derivatives: the effect of methoxy group by a experimental and theoretical point of view. **JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A Chem.** 453, 115648, **2024**.
2. **SANTOS, C. H. D.**; H. Z. COCCA, LEANDRO ; PELOSI, A G ; BATISTA, V. F. ; PINTO, D. C. G. A. ; FAUSTINO, M. A. F. ; VIVAS, M. G. ; SIQUEIRA, J. P. ; MENDONÇA, C. R. ; DE BONI, LEONARDO. Observation of the two-photon transition enhanced first hyperpolarizability spectra in cinnamaldehyde derivatives: A femtosecond regime study. **JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS**, v. 158, p. 214201-1-214201-11, **2023**.
3. SCIUTI, LUCAS F. ; **DOS SANTOS, CARLOS H. D.** ; COCCA, LEANDRO H. Z. ; PELOSI, ANDRÉ G. ; DA COSTA, RAFAELA G. M. ; LIMBERGER, JONES ; MENDONÇA, CLEBER R. ; DE BONI, LEONARDO. Studying the first order hyperpolarizability spectra in chalcone-based derivatives and the relation with one- and two-photon absorption transitions. **JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS**. v. 159, p. 244311, **2023**.
4. SCIUTI, LUCAS F. ; ABEGÃO, LUIS M. G. ; **DOS SANTOS, CARLOS H. D.** ; ZUCOLOTTO COCCA, LEANDRO H. ; DA COSTA, RAFAELA G. M. ; LIMBERGER, JONES ; MISOGUTI, LINO ; MENDONÇA, CLEBER R. ; DE BONI, LEONARDO. Modeling the First-Order Molecular Hyperpolarizability Dispersion from Experimentally Obtained One- and Two-Photon Absorption. **JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A** v. 126, p. 2152-2159, **2022**.
5. **DOS SANTOS, CARLOS HENRIQUE D**; FERREIRA, DIEGO LOURENÇONI ; ZUCOLOTTO COCCA, LEANDRO HENRIQUE ; MOURÃO, RAFAEL S. ; SCHIAVON, MARCO ANTONIO ; MENDONÇA, CLEBER R. ; DE BONI, LEONARDO ; VIVAS, MARCELO GONCALVES. Size-dependent Photoinduced Transparency in Colloidal CdTe Quantum Dots in the Strong Confinement Regime: An inverse linear relationship. **PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS**, v. 25, p. 359-365, **2022**.
6. **DOS SANTOS, CARLOS H. D.**; FERREIRA, DIEGO LOURENÇONI ; VALE, BRENER R. C. ; MOURÃO, RAFAEL S. ; SCHIAVON, MARCO ANTÔNIO ; VIVAS, MARCELO GONÇALVES. Size-Dependent Photobleaching Mechanism and Kinetics Induced by Nanosecond Laser Pulses in Colloidal Semiconductor Quantum Dots. **LANGMUIR**, v. 38, p. 15088-15105, **2022**.

ARTIGOS SUBMETIDOS

7. J.L.CLABEL; **DOS SANTOS, CARLOS H.D.**; DE BONI, LEONARDO; MENDONÇA, CLEBER R. Second Harmonic Generation in perovskite particles for bioimaging: unveiling the effects of particle size and structural modification. Submitted to **JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS LETTERS**, Março 2024.
8. **DOS SANTOS, CARLOS H.D.**; SILVA, DANIEL L.; BESCONT, JULIE LE; BRETON PATIENT, CHLOE; PIGUEL, SANDRINE; DE BONI, LEONARDO. Studying the influence of electron donor-withdraw groups on the photophysics properties of 3-arylthioimidazo[1,2-a] pyridines: experimental and theoretical study. Submitted to **JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE**, Março 2024.

ARTIGOS EM PROCESSO DE SUBMISSÃO

9. **DOS SANTOS, CARLOS H.D.**; VIVAS, MARCELO G.; KOECKELBERGS, G.; MENDONÇA, CLEBER R.; DE BONI, LEONARDO. Untangling the origin of supramolecular Second Harmonic Generation at chiral chromophore-functionalized polybinaphthalenes: a polarized ultrafast spectroscopy resolved study.
10. **DOS SANTOS, CARLOS H.D.**; SILVA, D.L.; COCCA, L.H.Z.; PIGUEL; SANDRINE; MENDONÇA, CLEBER R.; DE BONI, LEONARDO. Two-photon fluorescent imidazo[4,5-*b*] pyridine derivatives: the impact of EW and ED groups at linear and nonlinear optical properties.
11. **DOS SANTOS, CARLOS H.D.**; GARCIA, RAFAEL Q.; PINTO, DIANA C.G.A.; SILVA, ARTHUR M.S.; CAVALEIRO, JOSÉ A.S.; FAUSTINO, MARIA A.F.; MENDONÇA, CLEBER R.; DE BONI, LEONARDO. The branching effect at the two-photon absorption and excited state dynamics of 5-hydroxy-2-styrylchromone: a ultrafast spectroscopy study.
12. **DOS SANTOS, CARLOS H.D.**; VALVERDE, JOÃO V.; SILVA, DANIEL L.; DIANA C.G.A.; FAUSTINO, MARIA A.F.; MENDONÇA, CLEBER R.; DE BONI, LEONARDO. Understanding the relationship between molecular structure and linear and 2PA properties in butadienes derivatives by a experimental and theoretical approach.

APÊNDICE C1. PRINCIPAIS TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

SANTOS, C. H. D.; MENDONÇA, C. R. ; DE BONI, LEONARDO ; VIVAS, MARCELO GONCALVES . Giant First-Order Molecular Hyperpolarizability in a Chiral chromophore functionalized donor-embedded Polybinaphthalenes: a spectrally resolved study. In: **Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física (EOSBF), 2023**, Ouro Preto - MG. Optical Materials and Nonlinear Optics, 2023.

SANTOS, C. H. D.; VIVAS, M. G. ; MENDONÇA, CLEBER R. ; DE BONI, LEONARDO. Revealing a giant molecular second harmonic generation in donor-embedded

polybinaphthalenes by femtosecond tunable HRS technique. In: **XXI B-MRS Meeting, 2023**, Maceió - AL.

SANTOS, C. H. D.; SCIUTI, L. F. ; H. Z. COCCA, LEANDRO ; PELOSI, A. ; MISOGUTI, LINO ; MENDONCA, C. R. ; DE BONI, L. The first-order hyperpolarizability dispersion: an experimental and theoretical point of view for organic molecules. In: **Encontro de Outono da SBF, 2022**. The first-order hyperpolarizability dispersion: an experimental and theoretical point of view for organic molecules, **2022**.

DOS SANTOS, CARLOS H. D.; ZUCOLOTTO COCCA, LEANDRO H. ; PELOSI, A G ; MENDONCA, C. R. ; DE BONI, LEONARDO. Spectral Dependence of the First Order Hyperpolarizability β in Butadiene Derivatives by HRS Technique Applying Ultrashort Pulses Laser. In: **Latin America Optics & Photonics Conference, 2022**, RECIFE. Spectral Dependence of the First Order Hyperpolarizability β in Butadiene Derivatives by HRS Technique Applying Ultrashort Pulses Laser, **2022**.

DOS SANTOS, CARLOS H. D.; SCIUTI, L. F. ; ZUCOLOTTO COCCA, LEANDRO H. ; PELOSI, A G ; ABEGÃO, LUIS M. G. ; VIVAS, M. G. ; MENDONÇA, CLEBER R. ; DE BONI, LEONARDO. Combining Absorptive Photophysical Parameters and Tunable Hyper Rayleigh Scattering Technique to reveal the First order molecular Hyperpolarizability dispersion of Organic Molecules. In: **6 International Workshops on Nano and Bio-Photonics, 2022**, Evian. Combining Absorptive Photophysical Parameters and Tunable Hyper Rayleigh Scattering Technique to reveal the First order molecular Hyperpolarizability dispersion of Organic Molecules, **2022**.

SANTOS, C. H. D.; FERREIRA, D. L. ; VALE, B. R. C ; MOURAO, R. S ; SCHIAVON, M. A ; VIVAS, M. G. . Size-dependent Photobleaching Mechanism and Kinetics Induced by Nanosecond Laser Pulses in Colloidal CdTe Quantum Dots. In: **Encontro de Outono da SBF, 2021**. Size-dependent Photobleaching Mechanism and Kinetics Induced by Nanosecond Laser Pulses in Colloidal CdTe Quantum Dots, **2021**.