



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

MAXWELL ARAGÃO MARQUES NOGUEIRA

ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NÃO LINEAR DE COMPOSTOS MESOIÔNICOS

Recife – PE

2023

MAXWELL ARAGÃO MARQUES NOGUEIRA

ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NÃO LINEAR DE COMPOSTOS MESOIÔNICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Materiais Não Metálicos.

Orientador: Prof^o. Dr. Cid B. de Araújo

Recife – PE

2023

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Nogueira, Maxwell Aragão Marques.

Espectroscopia óptica não linear de compostos mesoiônicos /
Maxwell Aragao Marques Nogueira. - Recife, 2024.

120f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro
de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em
Ciência de Materiais, 2024.

Orientação: Cid Bartolomeu de Araújo.

Inclui referências e apêndices.

1. Compostos mesoiônicos; 2. Não linearidades ópticas; 3.
Hiperpolarizabilidade; 4. Absorção de dois fótons; 5. Absorção
multifotônica. I. Araújo, Cid Bartolomeu de. II. Título.

UFPE-Biblioteca Central

MAXWELL ARAGÃO MARQUES NOGUEIRA

ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NÃO LINEAR DE COMPOSTOS MESOIÔNICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Aprovada em 15/09/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Celso Pinto de Melo (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Ricardo Luiz Longo (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Lucio Hora Acioli (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Petrónio Filgueiras de Athayde Filho (Examinador Externo)
Universidade Federal da Paraíba

Em memória de meu pai, Jorge M. Nogueira

AGRADECIMENTOS

Esta tese é o resultado do trabalho desenvolvido no Laboratório de Óptica Não Linear do Departamento de Física da UFPE (Recife) em colaboração com o Laboratório de Pesquisa em Bioenergia e Síntese Orgânica (LPBS), na UFPB.

Dez anos após a conclusão do mestrado pelo DF/UFPE, retornei ao Recife para dar prosseguimento à jornada, agora como doutorando pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais. De volta ao Laboratório de Óptica Não Linear, muitas foram as pessoas com quem pude compartilhar as dificuldades, e a felicidade por ter a oportunidade de aprender um pouco mais de óptica. Gostaria de agradecer ao meu orientador pela paciência e confiança ao longo de toda a pós-graduação, durante o mestrado e o doutorado. Muito obrigado, Prof^o. Cid B. de Araújo, por compartilhar sua experiência, sabedoria, ensinamentos e profissionalismo. Foi uma imensa satisfação ter sido seu orientando.

Agradeço continuamente a Deus pela minha vida, e pela saúde e condições necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

Como sempre, agradeço a minha mãe pela confiança e incentivo, e à querida tia Tercília (*in memoriam*) pelo papel que desempenhou na minha educação. Agradeço aos meus irmãos, Diana, Werneck e Jonathas, pelo apoio de sempre.

Sou muito grato a minha esposa, Geovana, pelo apoio e compreensão nesses anos em que tive que me dedicar ao desenvolvimento deste trabalho, quando semanalmente viajava de Campina Grande-PB ao Recife-PE ou à João Pessoa-PB. Gostaria, também, de agradecer às cunhadas Jéssica e Cibele, por estarem sempre próximas de sua irmã e do sobrinho (meu filho, Rafael) durante os momentos mais delicados, nos ajudando quando não pude estar presente.

Gostaria, aqui, de registrar meu agradecimento ao Prof^o. Renato Barbosa pela colaboração com as experiências de HRS, pelas discussões e disponibilidade, e ao Prof^o. Albert Reyna pela colaboração com as experiências de Z-scan, pelas discussões e por compartilhar seu conhecimento. Albert e Renato, a colaboração de vocês foi de extrema relevância para o desenvolvimento deste trabalho.

Gostaria de agradecer ao Prof^o. Petrônio de Athayde-Filho por abrir as portas do Laboratório de Pesquisa em Bioenergia e Síntese Orgânica (UFPB), permitindo-me o acesso às facilidades necessárias para a síntese dos compostos mesoiônicos. Agradeço ao Dr. Bruno Lira pelas discussões e, em especial, gostaria de agradecer ao Dr. Helivaldo Diógenes pela disponibilidade para me ajudar com a síntese, e pelas discussões sobre química orgânica.

Agradeço ao Prof^o. Gerd Bruno e ao Dr. Êmerson Moreira pela disponibilidade para discussões e por compartilhar seu conhecimento sobre modelagem molecular.

Gostaria de agradecer a todos aqueles que contribuíram para minha formação pelo Programa de Ciência de Materiais, em especial à Prof^a. Beate Saegesser e aos Profs. Eduardo Falcão e Severino Alves Jr.. Particularmente, gostaria de agradecer ao Prof^o. Severino Alves Jr. por suas críticas e sugestões para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

Gostaria de agradecer aos Profs. Anderson Amaral, Anderson Gomes, Antônio Azevedo, Celso de Melo e Lúcio Acioli pelas contribuições para o desenvolvimento desta tese. Agradeço, em especial, aos Profs. Lúcio e Celso pela importante contribuição à escrita deste texto e por suas críticas e sugestões para o desenvolvimento do trabalho de pesquisa.

De volta ao mesmo laboratório em que estive durante o mestrado, posso dizer que pude compartilhar, novamente, de momentos felizes e do companheirismo dos colegas. Obrigado Felipe, Jessica, Manoel, Oscar, Rudson e Talita pelo espírito de coletividade, pelas discussões e pelos momentos de descontração.

Gostaria de agradecer aos técnicos do Departamento de Física/UFPE e Departamento de Química Fundamental/UFPE, em especial à Eliete (Central Analítica-DQF) e Ana Virgínia (Lab. de Química-DF) pela contribuição com as medidas de caracterização utilizadas nesta tese, e ao Daniel (Oficina Eletrônica-DF) pelo suporte ao Lab. de Óptica Não Linear. Gostaria de agradecer à Ingrid (Secretaria de Pós-Graduação do Programa de Ciência de Materiais/UFPE) pela disponibilidade e eficiência.

Agradeço aos amigos Girão, Juvando e Silvando pelo apoio, e ao Prof^o. José Marcos Sasaki (Departamento de Física/UFC) pelo incentivo e amizade. Gostaria de agradecer à amiga Amparo pelo suporte e hospedagens semanais em Recife.

Agradeço ao Instituto Federal da Paraíba (IFPB) pela concessão de afastamento das minhas atividades docentes, tornando possível a realização do doutorado.

Enfim, gostaria de agradecer o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES). Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto do Instituto Nacional de Fotônica (INFO).

RESUMO

Os desenvolvimentos recentes de materiais ópticos não lineares buscam, de modo geral, sistemas com propriedades ópticas de segunda e terceira ordem aprimoradas, visando seu uso em dispositivos optoeletrônicos, limitadores de intensidade totalmente ópticos, entre outras aplicações. Nesse contexto, importantes trabalhos voltados à exploração de novas moléculas orgânicas têm sido publicados, com atenção voltada, principalmente, para moléculas com grandes coeficientes ópticos não lineares, tempos de resposta rápidos, síntese direta e processabilidade. Em particular, moléculas com sistemas eletrônicos do tipo *push-pull*, que dão origem à deslocalização de elétrons π , apresentam grandes hiperpolarizabilidades ópticas e resposta rápida à excitação não ressonante. Os compostos mesoiônicos (*mesoionic compounds* – sigla: MICs) pertencem a uma classe de materiais que possui grande potencial para óptica não linear, conforme proposto há mais de duas décadas. MICs típicos têm estruturas dipolares heterocíclicas planas nas quais as cargas positivas e negativas são separadas e deslocalizadas dentro de um sistema de elétrons π , resultando em momentos de dipolo elétrico permanentes que podem chegar a 5 D. Neste trabalho, sintetizamos, caracterizamos e medimos as não linearidades de segunda e terceira ordem de MICs do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato, dissolvidos em dimetil sulfóxido (DMSO) à temperatura ambiente. Na medição da polarizabilidade de segunda ordem (primeira hiperpolarizabilidade), utilizamos a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh (HRS), operando em $\lambda = 1180$ nm em regime de nanossegundos. A partir da aplicação do modelo clássico de dois níveis, a primeira hiperpolarizabilidade $\beta(\omega)$ foi usada para calcular a primeira hiperpolarizabilidade estática $\beta(0)$. Baseando-se nas medidas da primeira hiperpolarizabilidade e no cálculo dos limites fundamentais β_0^{max} , discutimos a performance óptica de segunda ordem das moléculas de mesoiônicos. Nas medições de refração e absorção de terceira ordem, usamos a técnica de varredura Z (Z-scan) nos regimes de picossegundos (operando em 532 nm) e femtossegundos (operando em 800 nm). Sob excitação em 532 nm, observamos um comportamento refrativo com autodesfocalização, acompanhado por efeitos não lineares dissipativos: absorção de dois fótons (Two-photon Absorption-2PA) e absorção de estado excitado (Excited State Absorption-ESA). A análise dos resultados a partir do método *Fast Fourier BPM*, baseado no modelo de três níveis de energia, revela que a seção de choque ESA é uma das maiores já reportadas na literatura, sendo aproximadamente 10 vezes maior que a seção de choque de absorção linear a partir do estado fundamental das moléculas. Destaca-se, ainda, o grande

valor da seção de choque de absorção de dois fótons ($3,7 \times 10^4$ GM), consistente com resultados anteriores relacionados a mesoiônicos. Normalizando esta seção de choque 2PA, quantificamos e discutimos a performance óptica não linear molecular, que indicou um grande potencial para aplicações em limitação óptica e chaveamento totalmente óptico. Por outro lado, aplicando a técnica de *Z-scan*, operando em 800 nm, a dependência da não linearidade com o comprimento de onda é evidenciada a partir da excitação de absorção de três fótons (3PA).

Palavras-chave: compostos mesoiônicos; não linearidades ópticas; hiperpolarizabilidade; absorção de dois fótons; absorção multifotônica.

ABSTRACT

Recent developments in nonlinear optical materials generally search for systems with improved second and third order optical properties, aiming at their use in optoelectronic devices, all-optical limiters, among other applications. In this context, important works focused on the exploration of new organic molecules have been published, focusing mainly on molecules with large nonlinear optical coefficients, fast response times, direct synthesis and processability. In particular, molecules with push-pull electronic structure, which give rise to the delocalization of π -electrons, present high optical hyperpolarizabilities and fast response to non-resonant excitation. Mesoionic compounds (MICs) belong to a class of materials that have great potential for nonlinear optics, as proposed more than two decades ago. Typical MICs have planar heterocyclic dipole structures in which the positive and negative charges are separated and delocalized within a π -electron system, resulting in permanent electric dipole moments that can reach 5 D. In this work, we synthesize, characterize, and measure the second- and third-order nonlinearities of MICs from the 1,3-thiazolium-5-thiolate system, dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO) at room temperature. In measuring the second-order polarizability (first hyperpolarizability), we used the hyper-Rayleigh scattering (HRS) technique, operating at $\lambda = 1180$ nm in the nanoseconds regime. The first hyperpolarizability $\beta(\omega)$ was used to calculate the first static hyperpolarizability $\beta(0)$ by applying the classical two-level model. By the measures of the first hyperpolarizability and the calculation of the fundamental limits β_0^{max} , we discuss the second-order optical performance of mesoionic molecules. In third-order refraction and absorption measurements, we used the Z-scan technique in the picosecond (at 532 nm) and the femtosecond (at 800 nm) regimes. Under excitation at 532 nm, we observed a refractive behavior with self-defocusing, in the presence of nonlinear dissipative effects: two-photon absorption (2PA) and excited state absorption (ESA). Analysis of the results by the Fast Fourier BPM method, based on a three energy level model, revealed that the ESA cross section is one of the largest ever reported in the literature, being approximately 10 times larger than the linear absorption cross section starting from the ground state. Also noteworthy is the large value of the two-photon absorption cross section ($3,7 \times 10^4$ GM), consistent with previous results. Normalizing this 2PA cross section, we quantified and discussed the molecular nonlinear optical performance, which indicated a great potential for applications in all-optical limiting and all-optical switching. On the other hand, applying the Z-scan

technique, operating at 800 nm, the dependence of the non-linearity with the wavelength is evidenced from the three-photon absorption (3PA) excitation.

Keywords: mesoionic compounds; optical nonlinearities; hyperpolarizability; two-photon absorption; multi-photon absorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagramas de efeitos paramétricos relacionados a $\chi^{(2)}$	27
Figura 2 - Processo de geração do terceiro harmônico (THG).....	28
Figura 3 - Diagrama esquemático dos níveis de energia para absorção de dois fótons (2PA).	30
Figura 4 - Diagrama esquemático dos níveis de energia para absorção de três fótons (3PA).	31
Figura 5 - Diagrama esquemático dos níveis de energia para absorção de estado excitado (ESA)	32
Figura 6 - Diagrama esquemático dos níveis de energia para absorção saturada reversa (RSA).....	34
Figura 7 - Momento de dipolo induzido em uma molécula	38
Figura 8 - $\beta_0 / N^{3/2}$ em função do comprimento de onda de absorbância máxima para as melhores moléculas medidas até 2006	48
Figura 9 - Hiperpolarizabilidade intrínseca	52
Figura 10 - Gráfico da segunda hiperpolarizabilidade medida em função do número de unidades repetidas.....	52
Figura 11 - Esquema ilustrativo de uma estrutura conjugada	54
Figura 12 - Esquema da geometria clássica de espalhamento Hyper-Rayleigh de ângulo 90°	56
Figura 13 - Aparato experimental usado nos experimentos de HRS.....	59
Figura 14 - Feixe divergente em várias posições (z) da amostra.....	60
Figura 15 - Transmitância como função da posição da amostra para um material com não linearidade negativa	61
Figura 16 - OA Z-scan (S = 1).....	61
Figura 17 - Aparato experimental usado nos experimentos de Z-scan.....	65
Figura 18 - Estrutura dos mesoiônicos, considerando-se, por definição, seu caráter aromático	68
Figura 19 - Estrutura dos mesoiônicos, considerando-se, por definição, seu caráter não aromático.	69
Figura 20 - Compostos mesoiônicos pertencentes aos sistemas (I) 1,3-tiazólio-5-tiolato; (II) 1,3,4-triazólio-5-tiolato; e (III) 1,3,4-oxadiazólio-5-olato.....	70
Figura 21 - Mesoiônicos tipo A e tipo B: estrutura geral	70

Figura 22 - Estrutura dos mesoiônicos estudados	81
Figura 23 - Espectros de absorbância das amostras de MIC com concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ g / cm^3	82
Figura 24 - Gráficos do sinal de HRS versus a intensidade do laser para (a) MIC-1, (b) MIC-2 e (c) MIC-3	82
Figura 25 - Gráfico do sinal HRS versus a concentração de p-NA em metanol	83
Figura 26 - Perfis temporais de disparo único do pulso do laser incidente e dos sinais de HRS	83
Figura 27 - Resumo das hiperpolarizabilidades medidas de uma ampla gama de sistemas moleculares	86
Figura 28 - Estrutura do MIC-2	87
Figura 29 - Espectros de absorção de amostras de MIC-2 com diferentes concentrações	88
Figura 30 - Curvas OA Z-scan para amostras com concentrações de (a) $3,0 \times 10^{-4}$ g / mL, (b) $1,5 \times 10^{-4}$ g / mL e (c) $1,0 \times 10^{-4}$ g / mL	89
Figura 31 - Estados singletos representados pelo esquema de três níveis usado para descrever os resultados de OA Z-scan	90
Figura 32 - Curvas CA Z-scan para amostras com concentrações de (a) $3,0 \times 10^{-4}$ g / mL e (b) $1,5 \times 10^{-4}$ g / mL	92
Figura 33 - Variação de transmitância normalizada pico-a-vale versus intensidade de incidência para amostras com duas concentrações diferentes	94
Figura 34 - Intensidade transmitida versus intensidade de incidência do laser; Curvas OA Z-scan obtidas para variadas intensidades de pico de incidência	97
Figura 35 - Espectro ^1H RMN (300 MHz, DMSO) do composto MIC-1	110
Figura 36 - Espectro ^{13}C RMN (75 MHz, DMSO) do composto MIC-1	110
Figura 37 - Espectro FTIR (KBr) do composto MIC-1	111
Figura 38 - Espectro ^1H RMN (300 MHz, DMSO) do composto MIC-2	111
Figura 39 - Espectro ^{13}C RMN (75 MHz, DMSO) do composto MIC-2	112
Figure 40 - Espectro FTIR (KBr) do composto MIC-2	112
Figura 41 - Espectro ^1H RMN (300 MHz, DMSO) do composto MIC-3	113
Figure 42 - Espectro FTIR (KBr) do composto MIC-3	113
Figura 43 - Espectro ^1H RMN (300 MHz, DMSO) do composto MIC-4	114
Figura 44 - Espectro ^{13}C RMN (75 MHz, DMSO) do composto MIC-4	114
Figura 45 - Espectros normalizados de absorção linear e emissão de fluorescência de solução de MIC-1 em DMSO	116

Figura 46 - Espectros de emissão normalizados de MIC-1 em DMSO. O comprimento de onda de excitação (EXC) está no intervalo de 400-460 nm 117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Alguns efeitos não lineares associados a $\chi^{(3)}$	29
Tabela 2 - Alguns efeitos não lineares associados a $\chi^{(3)}$	36
Tabela 3 - Parâmetros usados no modelo de três níveis para ajustar as curvas experimentais de Z-scan.....	85
Tabela 4 - Parâmetros usados no modelo de três níveis para ajustar as curvas experimentais de Z-scan.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1PA	Absorção de um fóton
2PA	Absorção de dois fótons
3PA	Absorção de três fótons
BPM	Método de propagação de feixes
CA	Fenda fechada
ESA	Absorção de estado excitado
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
FWHM	Largura à meia altura
HOMO	Orbital molecular mais alto ocupado
HRS	Espalhamento hiper-Rayleigh
LUMO	Orbital molecular mais baixo desocupado
MIC	Composto mesoiônico
MIC-1	2-(4-clorofenil)-4-fenil-3-metil-1,3-tiazólio-5-tiolato
MIC-2	2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato
MIC-3	2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato
MIC-4	2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-isopropifenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato
NL	Não linear
OA	Fenda aberta
PD	Ruptura de fase
RMN	Ressonância magnética nuclear
RSA	Absorção saturada reversa
SA	Absorção saturada
SHG	Geração do segundo harmônico
SOS	Soma sobre estados

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	ÓPTICA NÃO LINEAR: FUNDAMENTOS	23
2.1	A POLARIZAÇÃO NL.....	24
2.2	A POLARIZAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM	26
2.3	A POLARIZAÇÃO DE TERCEIRA ORDEM.....	27
2.3.1	Refração NL e absorção NL	29
2.4	RESPOSTA NL DE ALTAS ORDENS.....	34
2.5	EFEITO DA SIMETRIA DO MATERIAL	35
2.6	ÓPTICA NL COM FEIXES GAUSSIANOS	35
2.7	ORIGENS DA RESPOSTA ÓPTICA NL DE TERCEIRA ORDEM.....	36
2.7.1	Não linearidades eletrônicas não ressonantes.....	36
2.7.2	Efeito orientacional molecular.....	37
2.7.3	Efeitos térmicos	38
3.	AS SUSCEPTIBILIDADES NL MICROSCÓPICAS: FUNDAMENTOS.....	39
3.1	A RESPOSTA ÓPTICA NL MICROSCÓPICA.....	40
3.1.1	A teoria da soma sobre estados para a resposta óptica NL.....	40
3.1.2	As regras de soma de Thomas-Kuhn.....	42
3.2	LIMITES DE HIPERPOLARIZABILIDADE FORA DE RESSONÂNCIA.....	44
3.2.1	O <i>ansatz</i> de três níveis	45
3.2.2	O limite quântico fundamental para a primeira hiperpolarizabilidade	46
3.2.3	O limite quântico para hiperpolarizabilidades de ordem superior e a hiperpolarizabilidade intrínseca	49
3.3	NÃO LINEARIDADES ÓPTICAS EM MATERIAIS ORGÂNICOS	53
3.3.1	Moléculas orgânicas conjugadas	53
3.3.2	Grupos doadores e aceptadores de carga e simetria	54
4.	TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NL	56
4.1	A TÉCNICA DE ESPALHAMENTO HIPER-RAYLEIGH (HRS).....	56
4.1.1	HRS – aparato experimental.....	58
4.2	A TÉCNICA DE VARREDURA-Z (Z-SCAN).....	59
4.2.1	Z-scan – aparato experimental.....	64

5.	METODOLOGIA, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MESOIÔNICOS DO GRUPO 1,3-TIAZÓLIO-5-TIOLATO	67
5.1	COMPOSTOS MESOIÔNICOS.....	67
5.1.1	Classificação dos compostos mesoiônicos	70
5.1.2	Propriedades e aplicações dos compostos mesoiônicos	71
5.2	EXPERIMENTAL.....	72
5.2.1	Materiais	72
5.2.2	Metodologia de síntese de mesoiônicos do grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato.....	72
5.2.3	Métodos de caracterização.....	73
5.3	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MESOIÔNICOS DO GRUPO 1,3-TIAZÓLIO-5-TIOLATO: RESULTADOS.....	74
5.3.1	Síntese do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-4-fenil-3-metil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MIC-1)	74
5.3.2	Síntese do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MIC-2).....	75
5.3.3	Síntese do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MIC-3).....	76
5.3.4	Síntese do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-isopropifenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MIC-4).....	77
6.	CARACTERIZAÇÕES DE MESOIÔNICOS DO GRUPO 1,3-TIAZÓLIO-5-TIOLATO E LIMITES FUNDAMENTAIS: RESULTADOS E DISCUSSÃO ...	79
6.1	ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NL DE MESOIÔNICOS.....	79
6.2	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA NL	80
6.2.1	HRS em compostos mesoiônicos	80
6.2.2	Limites fundamentais para valores de primeira hiperpolarizabilidade.....	85
6.2.3	Z-scan em compostos mesoiônicos	87
	<i>Resposta óptica NL de MIC-2 no regime de picossegundos (a 532 nm).....</i>	<i>87</i>
	<i>Normalização da seção de choque 2PA do mesoiônico MIC-2</i>	<i>94</i>
	<i>Phase disruption</i>	<i>95</i>
	<i>Resposta óptica NL de MICs no regime de femtossegundos (a 800 nm)</i>	<i>96</i>
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	98
	REFERÊNCIAS.....	100
	APÊNDICE A – EXPERIMENTAL.....	110

APÊNDICE B – ESTUDO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE MESOIÔNICOS DO GRUPO 1,3-TIAZÓLIO-5-TIOLATO (EM ANDAMENTO)	115
APÊNDICE C – BIOGRAFIA ACADÊMICA	118

1 INTRODUÇÃO

Com o surgimento do laser, em 1961, houve um grande avanço científico e tecnológico em pesquisas voltadas à ciência e engenharia de materiais. A partir desta invenção, foi possível produzir luz de altíssima intensidade que, ao interagir com a matéria, apresentava um comportamento (resposta óptica) não descrito pelas teorias então vigentes. Com o advento da óptica não linear (NL) (FRANKEN *et al.*, 1961), iniciou-se o estudo do comportamento dos materiais sob radiação óptica de alta intensidade.

Nesse contexto, surgiu a Fotônica, área que visa a aplicabilidade de fótons para adquirir, armazenar, transmitir e processar informações (efeitos) não lineares. Desde então, a procura por novos materiais e processos relacionados à geração e descrição de efeitos ópticos não lineares vêm em ascensão. Dentre as consequências, somado o advento da engenharia molecular, pode-se destacar a síntese de moléculas altamente sensíveis à ação de campos ópticos, seguida do descobrimento de novos efeitos não lineares que levaram a aplicações tecnológicas tais como amplificadores paramétricos, memórias ópticas, moduladores e limitadores ópticos (BOYD, 1992; NIE, 1993).

Originalmente, efeitos ópticos não lineares foram observados em estruturas cristalinas, mas, atualmente, existe um grande interesse na resposta NL de materiais orgânicos amorfos ou heteroestruturas de estado sólido. Em particular, a área de óptica NL orgânica tem sido extremamente ativa nas últimas quatro décadas, especialmente após o surgimento dos polímeros orgânicos condutores no final dos anos 1970 (PÉREZ-MORENO E CLAYS, 2009).

O uso preferencial de materiais orgânicos deve-se às várias vantagens destes quando comparados aos não orgânicos. Em primeiro lugar, em sistemas orgânicos, a origem da resposta óptica NL é atribuída à polarizabilidade eletrônica em nível molecular (CHEMLA, 1987). Esta natureza intrinsecamente eletrônica resulta em uma resposta muito rápida a excitações ópticas não ressonantes, um importante recurso no desenvolvimento de aplicações fotônicas. Além disso, os materiais orgânicos são potencialmente mais fáceis de sintetizar, mais versáteis e mais baratos do que os não orgânicos. Devido à grande versatilidade da síntese orgânica, temos disponível uma riqueza em estratégias potenciais para a otimização da resposta NL (WANG *et al.*, 2006; KUZYSK, 2009; LYTEL, 2016; DINI *et al.*, 2016).

Outra vantagem dos materiais orgânicos é que a resposta NL do sistema volumar (*bulk*) pode estar relacionada à resposta molecular microscópica. Desta forma, na síntese de um material óptico NL ideal, deve-se otimizar a resposta molecular e usar essas moléculas

otimizadas como blocos de construção do material volumétrico (PÉREZ-MORENO E CLAYS, 2009).

Estudos de modelagem quântica têm sido responsáveis por um progresso contínuo no entendimento da resposta óptica NL molecular; por exemplo, a abordagem SOS (de *sum over states*, soma sobre estados), inicialmente aplicada por LALAMA *et al.* (1981). No entanto, dada a complexidade dos modelos quânticos, na tentativa de relacionar as estruturas com suas propriedades ópticas NLs, esforços vêm sendo feitos para identificar procedimentos experimentais a serem adotados na síntese dessas estruturas; isso incluiu, por exemplo, trabalhos sobre alternância de comprimento de ligação em moléculas conjugadas, e simetria da molécula. Mais recentemente, uma compreensão mais ampla vem sendo desenvolvida usando argumentos de escala, que são baseados em limites quânticos fundamentais da resposta óptica NL (KUZYK, 2009; KUZYK *et al.*, 2013). Esta abordagem leva a resultados amplos, que abrangem todos os sistemas materiais. Por exemplo, pode-se calcular com precisão e sem aproximação o limite fundamental da eficiência de qualquer fenômeno óptico. Tais limites, por sua vez, quando constituídos como um indicador de mérito invariante de escala, podem ser usados para determinar o que torna um material “ideal”, ou seja, para maximizar uma determinada resposta óptica NL (LYTEL, 2016; LYTEL *et al.*, 2017).

Ao longo das últimas décadas, a busca por materiais cujas propriedades possam ser controladas vem despertando o interesse de um número cada vez maior de pesquisadores sobre o assunto (BEZERRA JR. *et al.*, 1999; HE *et al.*, 2008; JUZGADO *et al.*, 2014; BYRNE; JONATHAN; GUNNLAUGSSON, 2014; LOU *et al.*, 2018; MATHEW *et al.*, 2019). Parte dessa pesquisa está voltada à melhoria das propriedades de sistemas orgânicos preparados através de novos processos sintéticos. Neste âmbito, dentre uma variedade de classes de substâncias, destaca-se a dos compostos mesoiônicos, grupo de betáinas heterocíclicas fortemente estabilizadas por deslocalização de elétrons π e, portanto, possuindo momentos de dipolo permanentes no estado fundamental. Essas estruturas podem ser consideradas como equivalentes de compostos orgânicos *push-pull* do tipo aceitador de elétrons - ponte poliênica – doador de elétrons, comumente empregados em Óptica NL. No entanto, ao contrário dessas pontes poliênicas (simétricas), os anéis mesoiônicos podem caracterizar-se como pontes assimétricas cujas posições relativas dos grupos doador / aceitador ligados ao anel são de fundamental importância na amplitude da resposta óptica destes compostos (PILLA *et al.*, 2006; BOSCO *et al.*, 2007; LIRA *et al.*, 2010). Devido às suas características estruturais e eletrônicas, os compostos mesoiônicos têm sido alvo de

inúmeros estudos nas mais diversas áreas; além do estudo de suas propriedades ópticas, pode-se destacar: o aproveitamento desses compostos na obtenção de fármacos (NASCIMENTO *et al.*, 2010) e como substâncias antioxidantes (GOZZI *et al.*, 2013) e antibacterianas (DE OLIVEIRA *et al.*, 2011); a sua participação como intermediários na síntese de outros derivados heterocíclicos (HASSAN *et al.*, 2014); e o estudo de suas propriedades catalíticas (CRABTREE, 2013; FRIJA; POMBEIRO; KOPYLOVICH, 2016; VIVANCOS *et al.*, 2018).

Dentre os sistemas orgânicos *push-pull* conhecidos, os derivados 2,4-diaril-3-metil têm recebido atenção significativa devido à grande suscetibilidade óptica NL (RAMSDEN E DUMITRASCU, 2022), como já proposto (MOURA *et al.*, 1996; LIRA *et al.*, 2010; DE OLIVEIRA *et al.*, 1996; CANTILLO *et al.*, 2010; CANTILLO *et al.*, 2014; TORRES *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020; HUA *et al.*, 2023) e demonstrado experimentalmente (BEZERRA JR. *et al.*, 1999; RAKOV *et al.*, 2000; RAKOV *et al.*, 2001; PILLA *et al.*, 2006; BOSCO *et al.*, 2007). Dentre esses derivados, mesoiônicos do grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato são compostos estáveis com aplicações potenciais em óptica NL. A estabilidade físico-química e a grande resposta óptica NL dos mesoiônicos deste grupo justificam a investigação realizada nesta tese.

1.1 OBJETIVOS DA TESE

Objetivo Geral

Propomos, como trabalho de tese, a realização da síntese e caracterização físico-química, espectrométrica e estrutural de compostos mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato, visando a investigação de suas propriedades ópticas de segunda e terceira ordem, e o cálculo dos limites fundamentais de respostas ópticas NLs das moléculas mesoiônicas.

Objetivos específicos

Especificamente, nossa proposta consiste em:

- Sintetizar mesoiônicos do grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato;
- Caracterizar os compostos mesoiônicos:
 - (i) por meio da técnica de determinação de ponto de fusão;
 - (ii) pelas técnicas de absorção eletrônica na região UV-Visível (UV-Vis), de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) e por ressonância magnética nuclear (RMN);

- Investigar as propriedades ópticas de segunda e terceira ordem dos mesoiônicos sintetizados.
- Discutir a performance óptica NL das moléculas mesoiônicas a partir do cálculo dos limites fundamentais, e das medidas da primeira hiperpolarizabilidade estática e da seção de choque de absorção de dois fótons.
- Investigar as propriedades luminescentes dos mesoiônicos.

Sequência de organização do texto

No capítulo 2, apresentamos os fundamentos de Óptica NL, mais especificamente aqueles relacionados a efeitos de segunda e terceira ordem; e no capítulo 3, tratamos da interação óptica em nível molecular e das propriedades ópticas NL em materiais orgânicos. No capítulo 4, apresentamos as técnicas de espectroscopia óptica NL usadas neste trabalho.

No capítulo 5, apresentamos a primeira parte dos resultados, com a síntese e caracterização de mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato. Inicialmente, discorreremos sobre a metodologia utilizada na síntese, e descreveremos os equipamentos e parâmetros de análise a serem utilizados na caracterização físico-química, espectrométrica e estrutural desses compostos. Em seguida, apresentamos os detalhes da síntese e caracterização dos compostos mesoiônicos.

No capítulo 6, apresentamos o estudo das propriedades ópticas de segunda e terceira ordem dos compostos mesoiônicos sintetizados. Na medição das propriedades de segunda ordem, utilizamos a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh (HRS) em regime de nanossegundos; e nas medições de refração e absorção de terceira ordem, utilizamos a técnica de Z-scan nos regimes de picossegundos e femtossegundos. A partir das propriedades medidas, calculamos os limites fundamentais da primeira hiperpolarizabilidade estática e normalizamos a seção de choque de absorção de dois fótons.

No capítulo 7, apresentamos as considerações finais e conclusões.

No apêndice A, apresentamos os espectros de RMN (^1H e ^{13}C) e FTIR (400 – 4000 cm^{-1}) dos compostos mesoiônicos sintetizados. No apêndice B, apresentamos os resultados de um estudo (em andamento) das propriedades luminescentes de compostos mesoiônicos do grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato. No apêndice C, uma mini biografia acadêmica do autor é apresentada.

2 ÓPTICA NÃO LINEAR: FUNDAMENTOS

Com o advento da Óptica NL (FRANKEN *et al.*, 1961), foi observada a geração de luz com frequência dobrada em relação à luz incidente em um cristal de quartzo, originada de um laser de rubi de alta potência. Até hoje, novos fenômenos ópticos não lineares vêm sendo descobertos, especialmente, devido ao desenvolvimento de lasers (pulsados) de alta potência.

Para campos ópticos suficientemente intensos, podemos explorar a existência de respostas não lineares de sistemas materiais (compostos moleculares, por ex.). Para estudar este efeito, consideramos o momento dipolar elétrico por unidade de volume, ou polarização $\tilde{P}(\vec{r}, t)$, dependente da intensidade do campo óptico aplicado $\tilde{E}(\vec{r}, t)^*$. Para simplificar a apresentação, consideramos $\tilde{P}$ e $\tilde{E}$ como escalares. Devido à ação do campo elétrico externo em sistemas moleculares, por exemplo, ocorre o deslocamento de elétrons e núcleos em relação aos centros de massa das moléculas. Considerando a aproximação dipolar, um dipolo elétrico é formado devido à separação de cargas entre a nuvem de elétrons carregada negativamente e o núcleo carregado positivamente. Em frequências ópticas, devido a sua massa muito maior, as amplitudes de oscilações dos núcleos são muito menores que as amplitudes de oscilações dos elétrons; logo, para efeitos práticos, não consideramos as contribuições nucleares. Ou seja, a polarização em um dado material está associada à soma vetorial dos momentos de dipolo de todos os átomos ou moléculas (BLOEMBERGEN, 1964). Em um regime linear, o dipolo induzido oscila com a mesma frequência que o campo aplicado, e cada molécula do material pode ser vista como um oscilador harmônico. No regime NL, as moléculas comportam-se como osciladores não harmônicos e a polarização induzida tem comportamento NL em função da amplitude do campo.

Os fenômenos não lineares constituem a base de funcionamento de dispositivos fotônicos, dentre os quais se destacam amplificadores, moduladores, chaveadores e limitadores ópticos (BOYD, 1992; NIE, 1993). Além disso, vale ressaltar o importante papel da engenharia molecular na síntese de novos materiais com características específicas, visando a otimização de comportamentos não lineares (JUZGADO *et al.*, 2014; BYRNE; JONATHAN; GUNNLAUGSSON, 2014; LYTEL, 2016).

Em sua maior parte, conforme veremos neste capítulo, os comportamentos não lineares podem ser descritos pelo eletromagnetismo clássico, com a inclusão da

* Ao longo do texto, usamos o til ($\sim$) para indicar uma quantidade que varia rapidamente no tempo. Quantidades constantes e quantidades que variam lentamente e amplitudes de Fourier são escritas sem o til.

susceptibilidade elétrica NL nas equações constitutivas que, por sua vez, relacionam polarização elétrica e campo eletromagnético óptico.

2.1 A POLARIZAÇÃO NL

Fenômenos ópticos lineares são aqueles em que a luz, ao interagir com a matéria, induz polarização das cargas, que depende linearmente do campo elétrico da radiação. Reflexão, refração e espalhamento linear de luz são exemplos, dentre outros, de fenômenos ópticos dessa natureza. Como, nesses casos, a intensidade luminosa não é alta, os elétrons que compõem a matéria são fracamente perturbados. Deste modo, podemos obter a susceptibilidade elétrica linear (χ) do material, a partir da qual extraímos o coeficiente de absorção e o índice de refração lineares (FOWLES, 1975).

Por outro lado, quando o campo eletromagnético interagente com a matéria é suficientemente intenso, podendo atingir valores próximos ao de campos interatômicos ($\sim 10^8$ V/cm), dizemos que se trata de um fenômeno óptico NL. Neste caso, a perturbação sofrida pelas cargas é responsável pelo surgimento de efeitos (não lineares) sobre o próprio campo, o que pode levar a modificações em sua fase, frequência, polarização e/ou em sua trajetória. Assim, a polarização induzida no material, que passa a ser NL em relação ao campo aplicado, faz com que a susceptibilidade elétrica seja função deste campo, com $\tilde{P} = \epsilon_0 \chi(\tilde{E}) \tilde{E}$. Em geral, a polarização é uma função do tempo, t , e das coordenadas espaciais, $\vec{r}$: $\tilde{P} = \tilde{P}(\vec{r}, t)$. Porém, nesta tese, adotaremos a “aproximação de dipolo elétrico”, assumindo que o comprimento de onda do feixe de luz aplicado é muito maior que as dimensões das moléculas responsáveis pela resposta óptica NL. Em qualquer instante, o campo elétrico é uniforme em toda a molécula, e podemos desprezar a dependência espacial da polarização: $\tilde{P}(\vec{r}, t) = \tilde{P}(t)$. Considerando o caráter vetorial da polarização e do campo elétrico, a polarização induzida pode ser descrita pela seguinte série de potências do campo elétrico incidente no material:

$$\begin{aligned} \tilde{P}(t) &= \epsilon_0 [\chi^{(1)} \cdot \vec{E}(t) + \chi^{(2)} : \vec{E}(t) \vec{E}(t) + \chi^{(3)} : \vec{E}(t) \vec{E}(t) \vec{E}(t) + \dots] \\ \tilde{P}(t) &= \tilde{P}^{(1)}(t) + \tilde{P}^{(2)}(t) + \tilde{P}^{(3)}(t) + \dots, \end{aligned} \quad (1)$$

onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo e $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade elétrica de primeira ordem, cujo produto (tensorial) com o campo elétrico $\vec{E}$ resulta na polarização linear induzida no material. Os demais produtos (tensoriais) estão relacionados a efeitos ópticos não lineares e

suas respectivas polarizações induzidas; $\chi^{(1)}$ é um tensor de classe (*rank*) 2, $\chi^{(2)}$ um tensor de classe (*rank*) 3 e assim por diante, sendo $\vec{P}^{(1)}(t)$ a polarização linear, enquanto $\vec{P}^{(2)}(t)$ e $\vec{P}^{(3)}(t)$ são as polarizações não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente. Esta é uma notação simplificada e não leva em consideração a dispersão ou perdas, devido à natureza instantânea da resposta. Em circunstâncias gerais, quando perdas e dispersão estão presentes, as susceptibilidades dependem da frequência. A polarização NL variável no tempo é uma fonte de novas componentes de campo eletromagnético e, portanto, é fundamental para a descrição de fenômenos ópticos não lineares. Isso é evidente na equação de onda para meios não lineares:

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

Aqui, $\tilde{P} = \tilde{P}^{(1)} + \tilde{P}^{(NL)}$, onde $\tilde{P}^{(NL)}$ é a polarização NL, que modifica o campo elétrico $\tilde{E}$; e o termo $\frac{\partial^2 \tilde{P}^{(NL)}}{\partial t^2}$ representa a aceleração das cargas no meio. Isso é consistente com o teorema de Larmor de que cargas aceleradas geram ondas eletromagnéticas. (SHEN, 1984; BOYD, 1992).

A susceptibilidade pode ser complexa ou real, dependendo de o processo NL envolver troca de energia ou não com o meio, respectivamente. Quando não há troca de energia entre as ondas interagentes e o meio, e o estado quântico do meio permanece inalterado (pode haver transferências de população entre os níveis real e virtual que, no entanto, têm uma duração muito curta), o processo é chamado de paramétrico. Exemplos incluem geração do segundo harmônico (SHG - *second harmonic generation*), geração da soma de frequências (SFG - *sum-frequency generation*), geração da diferença de frequências (DFG - *difference-frequency generation*), geração do terceiro harmônico (THG - *third-harmonic generation*), não linearidade Kerr, automodulação de fase (SPM - *self-phase modulation*), modulação de fase cruzada (XPM - *cross-phase modulation*), retificação óptica (OR - *optical rectification*) etc. Quando o estado quântico do meio é alterado, o processo é chamado de não paramétrico, dentre os quais destacam-se a absorção multifotônica e a absorção saturada. Uma breve descrição de alguns desses processos é fornecida nas seções a seguir (SHEN, 1984; BOYD, 1992).

2.2 A POLARIZAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM

O termo de segunda ordem, descrito na equação (1), está relacionado a efeitos tais como SFG, DFG e SHG. A seguir, temos a descrição de alguns fenômenos relacionados a esta ordem de polarização.

Consideremos, inicialmente, um feixe incidente sobre um meio óptico de susceptibilidade elétrica $\chi^{(2)}$. Suponha que este feixe, de frequência ω , seja descrito por:

$$\tilde{E}(t) = Ee^{-i\omega t} + c.c., \quad (3)$$

onde $c.c.$ significa complexo conjugado. Assim, considerando o termo $\chi^{(2)}$ a única contribuição da polarização, temos que:

$$\begin{aligned} \tilde{P}^{(2)}(t) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} (Ee^{-i\omega t} + c.c.)^2 \\ \tilde{P}^{(2)}(t) &= 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} EE^* + (\varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 e^{-2i\omega t} + c.c.), \end{aligned} \quad (4)$$

que aponta para o surgimento de um campo com o dobro da frequência do campo incidente (ou seja, para a geração de segundo harmônico) e de um campo não oscilante.

Consideremos, agora, um feixe incidente composto por duas componentes de frequência. Neste caso, temos que:

$$\tilde{E}(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c. \quad (5)$$

Logo, a polarização de segunda ordem é dada por:

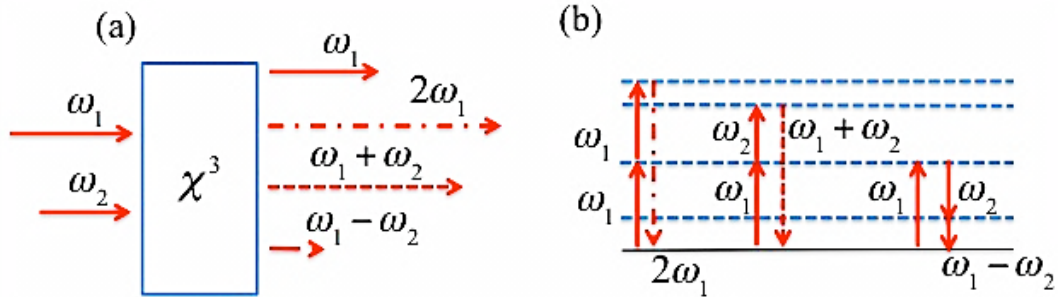
$$\tilde{P}^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} [E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c.] + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} [E_1 E_1^* + E_2 E_2^*]. \quad (6)$$

Ou seja, a polarização pode ser expandida em uma série de Fourier, e os componentes de frequência correspondentes em ambos os lados são equacionados de modo a obtermos as suas respectivas amplitudes complexas:

$$\begin{aligned} \tilde{P}(2\omega_1) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1^2 (SHG) \\ \tilde{P}(2\omega_2) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_2^2 (SHG) \\ \tilde{P}(\omega_1 + \omega_2) &= 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 (SFG) \\ \tilde{P}(\omega_1 - \omega_2) &= 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2^* (DFG) \\ \tilde{P}(0) &= 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} [E_1 E_1^* + E_2 E_2^*] (OR). \end{aligned} \quad (7)$$

Levando-se em consideração a parte real de $\chi^{(2)}$, a equação (6) aponta para os chamados efeitos paramétricos (Fig. 1) (SHEN, 1984; BOYD, 1992).

Figura 1 - Diagramas de efeitos paramétricos relacionados a $\chi^{(2)}$. (a) Geometria da interação. As flechas representam a energia do fóton. (b) Diagrama de níveis de energia. As linhas tracejadas horizontais representam níveis virtuais.



Fonte: O autor (2023)

Observe que, devido à existência de dois campos com frequências distintas (dois feixes de excitação), surgem os efeitos de geração de segundo harmônico, soma e diferença de frequências e retificação óptica. No entanto, esses componentes não estão presentes simultaneamente, sendo um deles o dominante e determinado pela condição de casamento de fase (*phase-matching*); em representação vetorial, isso pode ser escrito como:

$$\vec{k}_1 = \vec{k}_2 + \vec{k}_3, \quad (8)$$

onde $|\vec{k}_i| = n_i \omega_i / c$ é o módulo do vetor de onda, n_i o índice de refração e ω_i a frequência associada às respectivas ondas. Quando consideramos ondas propagando colinearmente em um meio isotrópico, esta equação reduz-se à forma escalar:

$$\frac{n_1 \omega_1}{c} = \frac{n_2 \omega_2}{c} + \frac{n_3 \omega_3}{c}. \quad (9)$$

Diante disso, em um meio não dispersivo, a equação (9) é automaticamente satisfeita devido ao casamento de frequências. Mas, quando temos um meio dispersivo, os índices de refração não são iguais (e aumentam monotonamente com a frequência), o que significa que as condições de frequência e de correspondência de fase não são satisfeitas simultaneamente e todas as três ondas viajam com velocidades diferentes no meio. Como resultado, não podemos ter correspondência de fase em meios isotrópicos e dispersivos.

2.3 A POLARIZAÇÃO DE TERCEIRA ORDEM

No caso da polarização de terceira ordem, associada a $\chi^{(3)}$, são gerados efeitos paramétricos e não paramétricos cujas transições envolvem estados virtuais e reais. Tal como

na seção anterior, segue a descrição de alguns fenômenos relacionados a esta ordem de polarização.

Consideremos, inicialmente, o caso de um feixe monocromático incidente sobre um meio com campo elétrico externo dado por:

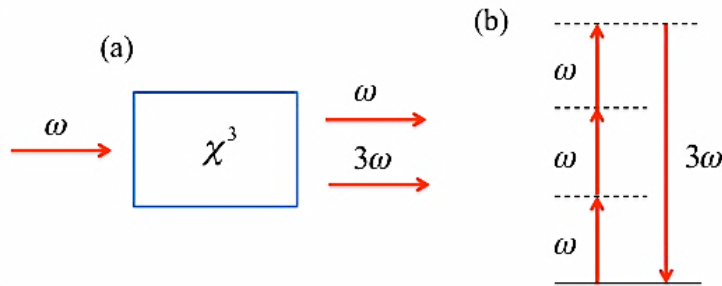
$$\tilde{E}(t) = Ee^{-i\omega t} + c.c. \quad (10)$$

Assim, a polarização NL é descrita por:

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} [(E^3 e^{-3i\omega t} + c.c.] + 3EE^*(E + E^*)e^{-i\omega t}]. \quad (11)$$

O primeiro termo de oscilação, na frequência 3ω , resulta na geração de terceiro harmônico. Diagramas relacionados a este processo são mostrados na Fig. 2.

Figura 2 - (a) Esquema para um processo de THG. (b) Diagrama de níveis de energia para um processo de THG.



Fonte: O autor (2023).

Como caso geral, consideremos um feixe composto por três componentes de frequência $(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$, incidente sobre dado meio óptico e representado por:

$$\tilde{E}(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + E_3 e^{-i\omega_3 t} + c.c., \quad (12)$$

tal que os efeitos de polarização de terceira ordem são dados, analogamente ao caso anterior, por:

$$\tilde{P}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t). \quad (13)$$

Assim, tomando procedimentos análogos aos seguidos no cálculo da polarização de segunda ordem, obtemos uma expressão composta por 48 componentes de frequência distintas, as quais, explicitamente, seguem: $\omega_1, \omega_2, \omega_3, 3\omega_1, 3\omega_2, 3\omega_3, (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), (\omega_1 + \omega_2 - \omega_3), (\omega_1 - \omega_2 + \omega_3), (\omega_1 - \omega_2 - \omega_3), (-\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), (-\omega_1 + \omega_2 - \omega_3), (2\omega_1 \pm \omega_2), (2\omega_1 \pm \omega_3), (2\omega_2 \pm \omega_1), (2\omega_2 \pm \omega_3), (2\omega_3 \pm \omega_1), (2\omega_3 \pm \omega_2)$. A partir do reagrupamento dessas frequências, pode-se chegar aos efeitos não lineares descritos conforme a Tabela 1 (SHEN, 1984).

A partir de procedimentos análogos aos seguidos acima, outros termos da polarização podem ser analisados e outros efeitos não-lineares podem ser descritos.

Tabela 1 - Alguns efeitos não lineares associados a $\chi^{(3)}$.

Efeito	Combinação de frequências
Geração de terceiro harmônico (THG)	$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega, \omega_4 = 3\omega$
Soma de frequências (SFG)	$\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$
Efeito Kerr	$\omega_1 = \omega_2 = -\omega_3 = \omega, \omega_4 = \omega$
Absorção de dois fótons (2PA)	$\omega_1 = -\omega_3, \omega_2 = \omega, \omega_4 = \omega$

Fonte: Shen (1984).

2.3.1 Refração NL e absorção NL

Na equação (11), o segundo termo de oscilação, na frequência de excitação ω , tem o coeficiente dependente da intensidade de excitação. Esta contribuição leva a um índice de refração que depende da intensidade de excitação, e é dado por:

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (14)$$

onde $I = 2n_0 \epsilon_0 c |E|^2$, n_0 representa o índice de refração linear, e n_2 o índice de refração de terceira ordem, que fornece a taxa na qual o índice de refração aumenta com o aumento da intensidade óptica. Essa resposta à intensidade óptica é conhecida como efeito Kerr.

Existem dois modos, a partir dos quais pode-se concluir sobre a presença deste efeito: a automodulação de fase (SPM), quando um feixe de excitação de alta intensidade modifica a sua própria propagação, e a modulação de fase cruzada (XPM), quando um intenso feixe de excitação modifica a propagação de um feixe de sonda mais fraco. Devido a fatores de degenerescência associados aos coeficientes, o índice de refração NL devido a dois feixes, $\bar{n}_2^{cross}$, é o dobro daquele para um único feixe, $\bar{n}_2^{self}$. Usando a relação entre o índice de refração de terceira ordem e a susceptibilidade efetiva (BOYD, 1992),

$$n_2 = \left(1 + \chi_{ef}\right)^{1/2}, \quad (15)$$

e considerando que $n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4n_0}$, chegamos a:

$$n_2 = \frac{3}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \text{Re}[\chi^{(3)}] \quad (\text{para o caso de automodulação de fase}), \quad (16)$$

onde $\chi_{eff} = \chi^{(1)} + \chi^{(3)} |E|^2$.

As perdas no meio estão relacionadas à parte imaginária de $\chi^{(3)}$, e o coeficiente de absorção NL de terceira ordem é dado por (FALCÃO-FILHO, 2005):

$$\alpha_2 = \frac{3}{2} \frac{\omega}{n_0^2 \epsilon_0 c} \text{Im}[\chi^{(3)}]. \quad (17)$$

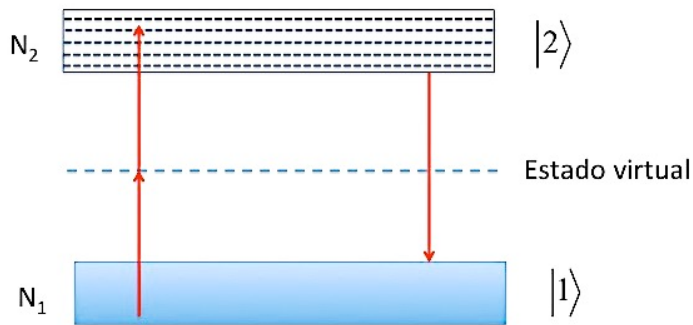
Absorção de dois fótons

A absorção de dois fótons (2PA – *two-photon absorption*) corresponde a uma transição do estado fundamental $|1\rangle$ de um material para um estado mais elevado $|2\rangle$ pela absorção simultânea de dois fótons por meio de um estado virtual intermediário, conforme mostrado esquematicamente na Fig. 3. Desse modo, a atenuação da luz incidente é descrita por:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_2 I^2 \quad (18)$$

onde α_2 é o coeficiente de absorção de dois fótons.

Figura 3 - Diagrama esquemático dos níveis $|1\rangle$ e $|2\rangle$ de energia para absorção de dois fótons (2PA), sendo N_1 e N_2 as suas respectivas populações.



Fonte: O autor (2023).

Absorção multifotônica

A parte imaginária da polarização NL, que está relacionada a transições multifotônicas, exibe uma ressonância de n fótons quando dois níveis de um sistema atômico ou molecular podem ser conectados por n *quanta* ópticos. Neste caso, entretanto, as perdas no meio estão associadas a susceptibilidades de altas ordens, conforme descrevemos na seção 2.4.

Em intensidades suficientemente altas, a probabilidade de um material absorver mais de um fóton antes de voltar ao estado fundamental pode ser bastante alta. Com a possibilidade

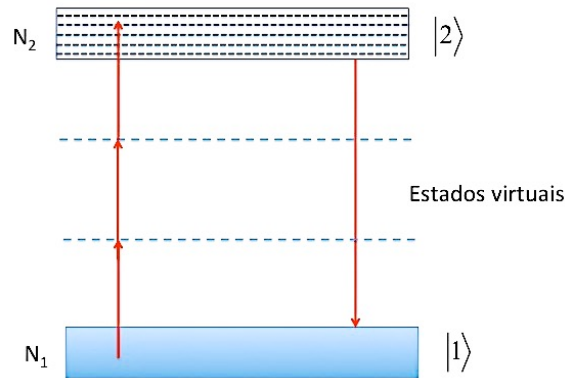
de atingir altas intensidades com pulsos de fs, este processo consiste na transição do estado fundamental para um estado mais elevado, pela absorção simultânea de três ou mais fótons. Neste caso, a atenuação da luz incidente é descrita por:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_n I^n \quad (19)$$

onde α_n é o coeficiente de absorção de n fótons. A Fig. 4 mostra o diagrama de níveis de energia para o caso de absorção de três fótons (3PA – *three-photon absorption*).

Os processos de 2PA e absorção multifotônica são altamente promissores para uma série de aplicações, tais como limitação óptica, microfabricação e armazenamento óptico de dados (RAKOV *et al.*, 2000; ZHOU *et al.*, 2002; PILLA *et al.*, 2006; HE *et al.*, 2008; ABEGÃO *et al.*, 2016).

Figura 4 - Diagrama esquemático dos níveis $|1\rangle$ e $|2\rangle$ de energia para absorção de três fótons (3PA), sendo N_1 e N_2 as suas respectivas populações.



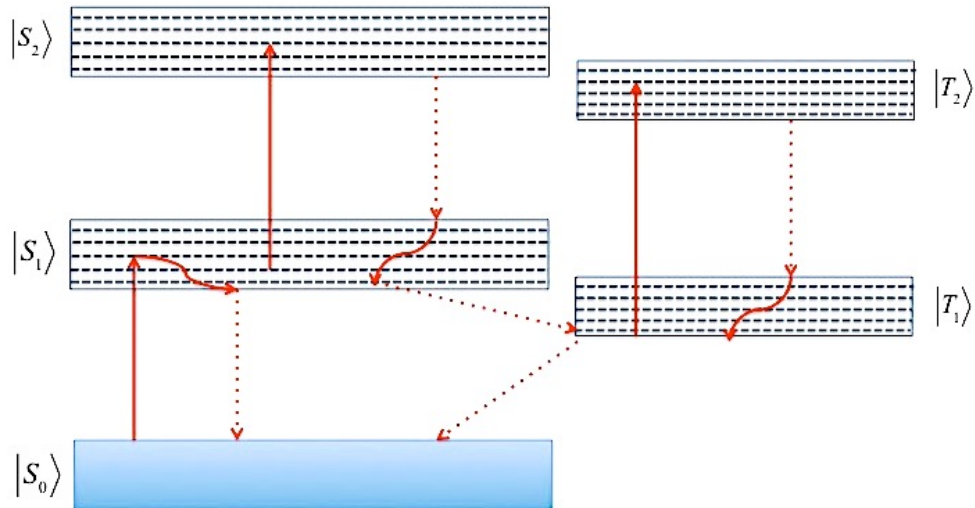
Fonte: O autor (2023).

Absorção de estado excitado

Em altas intensidades de luz incidente, a absorção de estado excitado (ESA – *excited state absorption*) pode se tornar importante devido à população significativa desses estados. O elétron excitado pode fazer rapidamente uma transição para os estados excitados superiores antes de decair de volta ao estado fundamental. Além disso, pode haver uma série de estados mais elevados que podem ser acoplados a esses intermediários, para os quais as diferenças de energia estão em quase ressonância com a energia do fóton incidente. Nesse caso, antes de ocorrer o decaimento para o estado fundamental, o elétron pode experimentar uma absorção e, conseqüentemente, transitar para um estado superior. Conforme é mostrado na Fig. 5, o

mecanismo de ESA para absorção NL pode ser compreendido a partir de um modelo de cinco níveis (SUTHERLAND, 2003).

Figura 5 - Diagrama esquemático dos níveis de energia para absorção de estado excitado (ESA).



Fonte: O autor (2023).

A absorção de um fóton incidente promove um elétron para o primeiro estado singlete excitado $|S_1\rangle$, a partir do qual pode ocorrer um dos seguintes processos: (i) o elétron pode relaxar de volta ao estado fundamental por transição radiativa ou não radiativa; (ii) o elétron pode sofrer transição para um estado tripleto $|T_1\rangle$ (transição cruzada); ou (iii) o material pode absorver outro fóton, promovendo o elétron para um estado singlete mais elevado, $|S_2\rangle$, a partir do qual pode relaxar de volta ao primeiro estado singlete excitado. O elétron no estado tripleto de mais baixa energia pode: (i) relaxar de volta ao estado fundamental por outra transição cruzada, com emissão de fosforescência; ou (ii) absorver outro fóton, transitando para um estado tripleto de mais alta energia, $|T_2\rangle$, a partir do qual pode relaxar de volta ao estado $|T_1\rangle$.

Absorção saturada e absorção saturada reversa

Se a seção transversal de ESA for menor que a do estado fundamental, a transmitância do sistema será aumentada quando este estiver fortemente excitado. Este processo, chamado de absorção saturada (SA – *saturable absorption*), ocorre em sistemas simples de dois níveis. Sob condições de estado estacionário,

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\sigma I}{h\nu} (N_g - N) - \frac{N}{\tau} = 0, \quad (20)$$

onde N é a concentração de moléculas de estado excitado, N_g é a concentração de moléculas do estado fundamental, σ é a seção de choque de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton e τ é o tempo de vida da população do estado excitado (BOYD, 1992).

Por outro lado, se a seção transversal de ESA for maior do que a do estado fundamental, a transmitância do sistema será menor quando excitado; como esse fenômeno é oposto ao da SA, é denominado absorção saturada reversa (RSA – *reverse saturable absorption*). Materiais que apresentam RSA mostram um aumento da absorção NL conforme a intensidade/fluência óptica de entrada é aumentada (LEPKOWICZ *et al.*, 2002). Esta resposta é exibida quando os materiais têm absorção de estado fundamental fraca em alguma faixa espectral e ESA forte na mesma faixa de comprimento de onda. Um modelo simples de absorção sequencial de um fóton em um processo de duas etapas (SUTHERLAND, 2003) pode ser usado para explicar RSA, como mostrado esquematicamente na Fig. 6. Nesta figura, 1, 2 e 3 representam o estado fundamental, primeiro estado excitado e estados excitados superiores, respectivamente, e N_1 , N_2 e N_3 são suas respectivas populações; e σ_g e σ_{ex} são as seções de choque de absorção para os estados fundamental e excitado, respectivamente. Se o material tem absorção linear ressonante com o laser incidente, a excitação de uma população definida para o estado 2 ocorre seguida por uma nova transição do estado 2 para o 3 por meio de mais absorção de fótons. A probabilidade da última transição depende de N_2 , σ_{ex} e da intensidade incidente I , e N_2 é determinada por N_1 , σ_g e I . Com o aumento da intensidade, N_2 aumenta continuamente e, portanto, a absorção sequencial de um fóton do estado 2 para 3 torna-se significativa, desde que $\sigma_g \ll \sigma_{ex}$. Sob condições de estado estacionário,

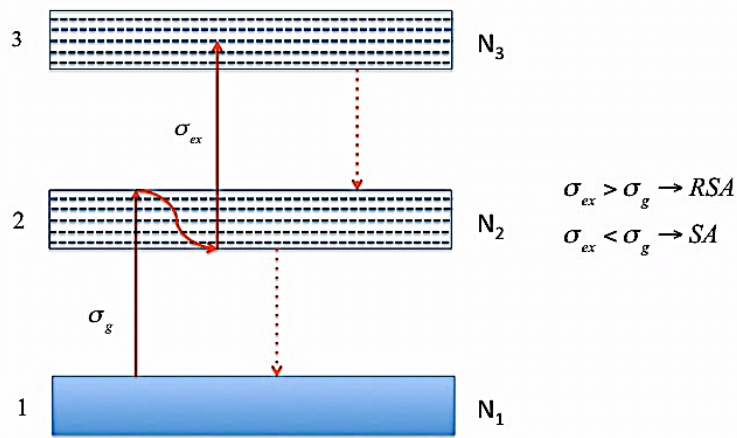
$$\frac{dI}{dz} = -\sigma_g (N_1 - N_2) I - \sigma_{ex} N_2 I, \quad (21)$$

onde, para o caso mais simples, $N_1 \gg N_2$, $N_3 = 0$ e $N_1 \cong N$, onde N é a população total de moléculas absorvedoras. Considerando que $N_2 = b\sigma_g N_1 I$, onde b é uma constante de proporcionalidade, a equação (21) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned}\frac{dI}{dz} &= -\sigma_g NI - b\sigma_g \sigma_{ex} NI^2 \\ \frac{dI}{dz} &= -\alpha_0 I - \alpha_2' I^2\end{aligned}\quad (22)$$

onde $\alpha_0 = \sigma_g N$ e $\alpha_2' = b\sigma_g \sigma_{ex} N$ são os coeficientes de absorção linear e NL, respectivamente.

Figura 6 - Diagrama esquemático dos níveis de energia para absorção saturada reversa (RSA), sendo N_1 , N_2 e N_3 as suas respectivas populações.



Fonte: O autor (2023).

2.4 RESPOSTA NL DE ALTAS ORDENS

A observação de processos NL de altas ordens exige campos de alta intensidade (ou seja, envolve transições de ordem superior associadas a $\chi^5, \chi^7, \chi^9, \dots$). Assim, a caracterização de materiais com o uso de lasers de alta potência de pico e femtossegundos permitiu a observação de diversos fenômenos associados a NL de altas ordens (SAID *et al*, 1992; FALCÃO-FILHO *et al*, 2007; KONG *et al.*, 2009; WEERAWARNE *et al.*, 2015).

De modo geral, o índice de refração NL pode ser descrito como:

$$n = n_0 + \Delta n = n_0 + n_2 I + n_4 I^2 + \dots, \quad (23)$$

onde n_2 e n_4 são os índices de refração de terceira e quinta ordem, respectivamente.

Analogamente, o coeficiente de absorção NL pode ser descrito por:

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I + \alpha_4 I^2 + \dots, \quad (24)$$

onde α_2 e α_4 são os coeficientes de absorção de terceira e quinta ordem, respectivamente.

Assim, para altas intensidades, podem ocorrer variações significativas de altas ordens no

índice de refração e no coeficiente de absorção, sendo essas proporcionais, respectivamente, às partes real e imaginária das susceptibilidades $\chi^5, \chi^7, \chi^9, \dots$, respectivamente. Para baixas intensidades, conforme descrito na seção 2.3, as respostas ópticas NL são limitadas, de modo geral, à terceira ordem.

2.5 EFEITO DA SIMETRIA DO MATERIAL

A simetria da estrutura atômica dos materiais, principalmente a simetria de inversão, desempenha um papel muito importante na determinação do valor da susceptibilidade. Todas as respostas não lineares de ordem par são identicamente nulas em materiais centrossimétricos (que possuem simetria de inversão). Por outro lado, a resposta NL de ordem ímpar está, a princípio, presente em todos os materiais.

2.6 ÓPTICA NL COM FEIXES GAUSSIANOS

Idealmente, fontes de ondas planas infinitas são usadas na descrição de efeitos não lineares. No entanto, não existem ondas planas infinitas, e o feixe de laser tipicamente apresenta um perfil espacial gaussiano. Assim, precisamos considerar os efeitos de um feixe cujo perfil transversal varia ao longo de sua propagação. Um dos parâmetros, por exemplo, fundamentais para compreender a interação com sistemas não lineares é o comprimento de interação efetiva, diretamente relacionado ao comprimento de Rayleigh do feixe.

Para um feixe gaussiano de cintura (raio) w_0 no plano focal, o comprimento de Rayleigh é dado por:

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}, \quad (25)$$

onde λ é o comprimento de onda do laser, e a intensidade de pico é dada por potência/ (πw_0^2) . A intensidade de pico é, portanto, inversamente proporcional ao comprimento da região de interação. De modo geral, o comprimento de Rayleigh (metade do parâmetro confocal) deve ser, no máximo, o comprimento da amostra, tal que modificações do perfil do feixe devido a efeitos de difração linear e refração NL dentro da região de interação sejam insignificantes.

2.7 ORIGENS DA RESPOSTA ÓPTICA NL DE TERCEIRA ORDEM

A susceptibilidade NL é uma característica de qualquer meio, e seu valor depende das estruturas eletrônica e molecular do material (SHEN, 1984). Existem diferentes mecanismos responsáveis por introduzir um índice de refração dependente da intensidade, e alguns desses com suas respectivas intensidades relativas e tempos de resposta estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Alguns efeitos não lineares associados a $\chi^{(3)}$.

Mecanismo	n_2 (cm ² /W)	χ^3 (m ² /V ²)	Tempo de resposta (s)
Polarização eletrônica	$10^{-16} - 10^{-13}$	$10^{-22} - 10^{-19}$	10^{-15}
Orientação molecular	10^{-14}	10^{-20}	10^{-12}
Absorção atômica saturada	10^{-10}	10^{-16}	10^{-8}
Efeitos térmicos	10^{-6}	10^{-12}	10^{-3}

Fonte: O autor (2023).

Observe que, dos efeitos mencionados, a polarizabilidade eletrônica tem a resposta mais rápida. Segue uma breve descrição desses mecanismos.

2.7.1 Não linearidades eletrônicas não ressonantes

Não linearidades eletrônicas não ressonantes ocorrem devido a transições envolvendo níveis virtuais, e são as mais fracas de todas as contribuições (devido à sua natureza não ressonante) (BOYD, 1992). No entanto, são contribuições importantes, pois estão presentes em todos os materiais dielétricos. Elas são extremamente rápidas, com tempos de resposta da ordem de 10^{-16} s, o necessário para uma nuvem eletrônica tornar-se distorcida devido a um campo óptico aplicado. Podemos estimar a ordem de magnitude de $\chi^{(3)}$, considerando o modelo do oscilador anarmônico clássico para o caso de excitação longe da ressonância ($\omega \ll \omega_0$). A partir deste modelo, pode-se obter:

$$\chi^{(3)} = \frac{Ne^4}{\epsilon_0 m^3 \omega_0^6 d^2}, \quad (26)$$

onde m é a massa de um elétron, e a carga de um elétron, ω_0 a frequência de ressonância, d a dimensão atômica típica e N a concentração (densidade) atômica. Para os valores típicos de $N = 4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $d = 3 \times 10^{-10} \text{ m}$, e $\omega_0 = 7 \times 10^{15} \text{ rad/s}$, encontramos que $\chi^{(3)} \approx 3 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$.

2.7.2 Efeito orientacional molecular

A contribuição da orientação molecular para a não linearidade de terceira ordem torna-se importante para líquidos anisotrópicos, isto é, líquidos contendo moléculas que têm diferentes polarizabilidades ao longo de diferentes eixos. Quando submetidas a um campo óptico, as moléculas sofrem um torque, de tal forma que o eixo com maior polarizabilidade tende a ficar alinhado ao longo da direção do campo aplicado. Um exemplo de tal líquido é o dissulfeto de carbono (CS_2), que é composto de moléculas em forma de charuto (prolato-esferoidais) (BOYD, 1992).

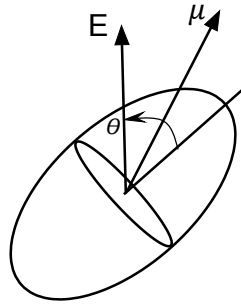
A polarizabilidade ao longo do eixo molecular, α_3 , é maior do que ao longo do eixo transversal, α_1 . Devido a isso, o momento de dipolo induzido tem uma componente muito maior ao longo do eixo molecular do que ao longo do eixo transversal, e não é paralelo ao campo aplicado como mostrado na Fig. 7. Então, um torque líquido, dado por $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{E}$ (onde $\vec{\mu}$ é o momento de dipolo elétrico induzido), atua sobre a molécula, que tende a se alinhar com o campo elétrico aplicado, e a agitação térmica introduz uma aleatoriedade na orientação molecular. Para uma densidade molecular N e temperatura T , negligenciando os efeitos de campo local, as susceptibilidades de primeira e terceira ordem são dadas por:

$$\chi^{(1)} = N \left(\frac{1}{3} \alpha_3 + \frac{2}{3} \alpha_1 \right) \quad (27)$$

$$\chi^{(3)} = \frac{2N}{45} \frac{(\alpha_3 - \alpha_1)^2}{KT} \quad (28)$$

onde K é a constante de Boltzmann. A resposta para este efeito é mais lenta (da ordem de picossegundos), pois leva algum tempo para as moléculas se alinharem com o campo óptico.

Figura 7 - Momento de dipolo μ induzido em uma molécula, resultante da aplicação de um campo elétrico E .



Fonte: O autor (2023).

2.7.3 Efeitos térmicos

Contribuições térmicas para a não linearidade ocorrem quando a energia do laser incidente, ao passar através de um meio, é absorvida, causando um aumento na temperatura e uma mudança no índice de refração do material com a temperatura. Essa variação é negativa para gases, mas pode ser positiva ou negativa para a matéria condensada, dependendo da estrutura interna do material (BOYD, 1992). Esse é um fenômeno óptico não local, pois a mudança do índice de refração depende da intensidade do laser nas proximidades. O tempo de resposta é da ordem de microssegundos (μs) a nanossegundos (ns); sendo muito lento, pois, tipicamente, o tempo necessário para alterar a temperatura do material é longo. Matematicamente, essa mudança do índice de refração com a temperatura pode ser expressa pela seguinte relação:

$$\tilde{n} = n_0 + \left(\frac{dn}{dT} \right) \tilde{T}_1 \quad (29)$$

onde $\left(\frac{dn}{dT} \right)$ descreve a variação do índice de refração com a temperatura, e $\tilde{T}_1$ representa a variação de temperatura devido ao campo do laser incidente, e obedece à equação de transporte de calor:

$$(\rho_0 C) \frac{\partial \tilde{T}_1}{\partial t} - \kappa \nabla^2 \tilde{T}_1 = \alpha_0 \tilde{I}(r) \quad (30)$$

onde $\rho_0 C$ denota a capacidade térmica por unidade de volume, κ representa a condutividade térmica e α_0 o coeficiente de absorção linear do material.

3. AS SUSCEPTIBILIDADES NL MICROSCÓPICAS: FUNDAMENTOS

Até agora, temos considerado quantidades no domínio do tempo. Porém, na prática é comum expressar as grandezas não lineares no domínio da frequência. Por transformada de Fourier, relacionamos a polarização no domínio temporal, equação (1), com a polarização no domínio da frequência, e obtemos:

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 [\chi^{(1)}(\omega) \cdot \vec{E}(\omega) + \chi^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) : \vec{E}(\omega_1) \vec{E}(\omega_2) + \chi^{(3)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3) : \vec{E}(\omega_1) \vec{E}(\omega_2) \vec{E}(\omega_3) + \dots] \quad (31)$$

De modo mais rigoroso, a i -ésima componente de $\vec{P}$ está relacionada às componentes do campo elétrico por meio de:

$$\tilde{P}_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} \tilde{E}_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} \tilde{E}_j \tilde{E}_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} \tilde{E}_j \tilde{E}_k \tilde{E}_l + \dots \quad (32)$$

Se $E_i^{\omega_k}$ representa a amplitude do campo elétrico oscilando com frequência ω_k e $P_j^{\omega_l}$ representa a amplitude da polarização do meio oscilando com frequência ω_l , o equivalente à equação (32) é dado por:

$$P_i^{\omega_\sigma} = \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(-\omega_\sigma; \omega_1) E_j^{\omega_1} + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) E_j^{\omega_1} E_k^{\omega_2} + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j^{\omega_1} E_k^{\omega_2} E_l^{\omega_3} + \dots, \quad (33)$$

onde $\chi_{i\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n)$ são as componentes tensoriais da susceptibilidade elétrica de n -ésima ordem. A conservação da energia implica que, em qualquer ordem, as susceptibilidades elétricas são nulas, a menos que $\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n$ (PÉREZ-MORENO E CLAYS, 2009).

No entanto, em óptica NL orgânica é importante caracterizar a interação óptica no nível molecular, quando o momento de dipolo induzido na molécula não é mais proporcional à amplitude do campo elétrico aplicado. Assim, da mesma forma que a polarização macroscópica é expressa em termos dos componentes do campo elétrico, equação (33), o momento de dipolo induzido, $\vec{p}$, de uma molécula pode ser expandido em potências do campo elétrico:

$$p_i^{\omega_\sigma} = \sum_j \alpha_{ij}^{(1)}(-\omega_\sigma; \omega_1) E_j^{\omega_1} + \sum_{jk} \beta_{ijk}^{(2)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) E_j^{\omega_1} E_k^{\omega_2} + \sum_{jkl} \gamma_{ijkl}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j^{\omega_1} E_k^{\omega_2} E_l^{\omega_3} + \dots, \quad (34)$$

onde definimos $\alpha_{ij}^{(1)}(-\omega_\sigma; \omega_1)$ como a polarizabilidade molecular linear, $\beta_{ijk}^{(2)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2)$ como a susceptibilidade molecular de segunda ordem, $\gamma_{ijkl}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ como a susceptibilidade molecular de terceira ordem, e assim sucessivamente. A susceptibilidade molecular de

segunda ordem também é conhecida como a primeira hiperpolarizabilidade, e a susceptibilidade molecular de terceira ordem também é chamada de segunda hiperpolarizabilidade. A primeira e a segunda hiperpolarizabilidades (e a polarizabilidade molecular linear) são propriedades da molécula e dependem de sua estrutura (PÉREZ-MORENO E CLAYS, 2009). Neste capítulo, tratamos da interação óptica em nível molecular e das propriedades ópticas NL em materiais orgânicos.

3.1 A RESPOSTA ÓPTICA NL MICROSCÓPICA

3.1.1 A teoria da soma sobre estados para a resposta óptica NL

Na modelagem da não linearidade de origem eletrônica dos materiais, geralmente há duas abordagens físicas: o modelo clássico do oscilador anarmônico e o modelo de soma sobre estados, baseado na teoria de perturbação da mecânica quântica. O modelo do oscilador anarmônico considera o elétron ligado aos núcleos por meio de um potencial parabólico tipo “mola”, que é perturbado por uma pequena anarmonicidade sob a presença de um forte campo elétrico incidente. A frequência de ressonância do oscilador, correspondendo à frequência de transição de um sistema molecular, é determinada pela constante de “mola” e massa do elétron. O campo elétrico intenso induz uma força restauradora NL no elétron, em relação ao deslocamento de sua posição de equilíbrio, resultando em uma resposta NL do material que se acopla de volta ao campo elétrico incidente ou gera novas frequências de campo elétrico. Esta abordagem fornece uma visão intuitiva da não linearidade do material, sem a necessidade de envolver funções de onda e momentos de transição de dipolo. No entanto, o modelo do oscilador anarmônico só pode fornecer um máximo de três frequências de ressonância correspondentes às coordenadas x , y e z , o que geralmente não é físico. Em um sistema molecular, a estrutura eletrônica é geralmente caracterizada por um conjunto de níveis de energia discretos, conforme descrito pelos diagramas de Jabłoński (LAKOWICZ, 1999); o que equivale a um conjunto de frequências ressonantes correspondentes às transições entre essas bandas. Assim, uma abordagem da teoria de perturbação, conhecida como modelo de soma sobre estados (SOS), foi proposta por Orr e Ward (1971). Dado um sistema molecular com estados de energia discretos, o modelo SOS considera todas as transições permitidas para dipolo elétrico do estado fundamental para os estados excitados e entre os estados excitados. Aplicando repetidamente a teoria de perturbação de primeira ordem para calcular a probabilidade do elétron ser excitado para estados possíveis, a polarização induzida pelo

campo elétrico incidente é determinada e, conseqüentemente, a susceptibilidade linear e não linear do material. O cálculo do momento dipolar de transição requer um conhecimento da função de onda de cada estado, e o modelo SOS considera as contribuições das transições entre todos os estados possíveis; portanto, o modelo SOS é muito mais preciso computacionalmente em comparação ao modelo do oscilador anarmônico. Além disso, frequentemente, as não linearidades são vinculadas a alguns estados excitados (estados essenciais), de modo que o modelo SOS pode ser simplificado para descrever a dispersão das não linearidades do material sem necessariamente realizar cálculos longos.

Ao aplicar o modelo SOS, a primeira hiperpolarizabilidade de um sistema molecular pode ser escrita como (ORR E WARD, 1971; KUZYK *et al.*, 2013):

$$\beta_{ijk}^{(2)}(-[\omega_p \pm \omega_q]; \omega_p, \pm \omega_q) = \frac{1}{\epsilon_0 \hbar^2} L(\omega_p \pm \omega_q) L(\omega_p) L(\pm \omega_q) \times \sum_{nm} \left\{ \frac{\mu_{gn,i}(\mu_{nm,k} - \mu_{gg,k})\mu_{mg,j}}{(\hat{\omega}_{ng} - \omega_p \mp \omega_q)(\hat{\omega}_{mg} - \omega_p)} + \frac{\mu_{gn,k}(\mu_{nm,j} - \mu_{gg,j})\mu_{mg,i}}{(\hat{\omega}_{ng}^* \pm \omega_q)(\hat{\omega}_{mg}^* + \omega_p \pm \omega_q)} + \frac{\mu_{gn,k}(\mu_{nm,i} - \mu_{gg,i})\mu_{mg,j}}{(\hat{\omega}_{ng}^* \pm \omega_q)(\hat{\omega}_{mg} + \omega_q)} \right\} \quad (35)$$

com $\hat{\omega}_{ng} = \omega_{ng} - i\tau_{mg}^{-1}$, sendo ω_{ng} a frequência de ressonância entre o estado n e o estado fundamental g e τ_{mg} é o tempo de decaimento de elétrons do m -ésimo estado ao estado fundamental; $\mu_{gm,j}$ é a j -ésima componente cartesiana do momento dipolar de transição ($\vec{\mu}_{gm}$) do g -ésimo estado ao m -ésimo estado ($\mu_{gm} = \mu_{gm}^*$) e μ_{gg} é o momento de dipolo permanente do estado fundamental; Σ' indica que a soma é feita sobre todos os estados eletrônicos possíveis, exceto o estado fundamental; $L(\omega_p \pm \omega_q)L(\omega_p)L(\pm \omega_q)$ é o fator de correção de campo local, que pode ser escrito como

$$L(\omega_p \pm \omega_q)L(\omega_p)L(\pm \omega_q) = \left[\frac{\epsilon_r(\omega_p \pm \omega_q) + 2}{3} \right] \left[\frac{\epsilon_r(\omega_p) + 2}{3} \right] \left[\frac{\epsilon_r(\omega_q) + 2}{3} \right], \quad \text{sendo } \epsilon_r = n^2 \quad \text{a}$$

constante dielétrica relativa do material, na hipótese de que não ocorra perda linear. A notação utilizada é a usual, em que a frequência do campo alterada pela interação NL, $\omega_p \pm \omega_q$, aparece como o primeiro argumento em $\beta_{ijk}^{(2)}(-[\omega_p \pm \omega_q]; \omega_p, \pm \omega_q)$, e os campos de interação incidentes têm componentes de frequência ω_p e $\pm \omega_q$. Nesta notação, as componentes de

frequência negativas correspondem ao complexo conjugado dos campos incidentes, que são escritos como:

$$E_{j,inc}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} E_j(\omega) e^{-i\omega t} + c.c. \quad (36)$$

A partir do modelo SOS, a segunda hiperpolarizabilidade de um sistema molecular pode ser escrita como (ORR E WARD, 1971; KUZYK *et al.*, 2013):

$$\gamma_{ijkl}(-\omega; \omega_p, \omega_q, \omega_r) = \frac{1}{\epsilon_0 \hbar^3} L(\omega) L(\omega_p) L(\omega_q) L(\omega_r) P_l$$

$$\times \left[\sum_{v,n,m} \left\{ \begin{aligned} & \frac{\mu_{gv,i}(\mu_{vn,l} - \mu_{gg,l})(\mu_{nm,k} - \mu_{gg,k})\mu_{mg,j}}{(\hat{\omega}_{vg} - \omega_p - \omega_q - \omega_r)(\hat{\omega}_{ng} - \omega_q - \omega_p)(\hat{\omega}_{mg} - \omega_p)} \\ & + \frac{\mu_{gv,j}(\mu_{vn,k} - \mu_{gg,k})(\mu_{nm,i} - \mu_{gg,i})\mu_{mg,l}}{(\hat{\omega}_{vg}^* + \omega_p)(\hat{\omega}_{ng}^* + \omega_q + \omega_p)(\hat{\omega}_{mg} - \omega_r)} \\ & + \frac{\mu_{gv,l}(\mu_{vn,i} - \mu_{gg,i})(\mu_{nm,k} - \mu_{gg,k})\mu_{mg,j}}{(\hat{\omega}_{vg}^* + \omega_r)(\hat{\omega}_{ng} - \omega_q - \omega_p)(\hat{\omega}_{mg}^* - \omega_p)} \\ & + \frac{\mu_{gv,j}(\mu_{vn,k} - \mu_{gg,k})(\mu_{nm,l} - \mu_{gg,l})\mu_{mg,i}}{(\hat{\omega}_{vg}^* + \omega_p)(\hat{\omega}_{ng}^* + \omega_q + \omega_p)(\hat{\omega}_{mg}^* + \omega_p + \omega_q + \omega_r)} \end{aligned} \right\} - \sum_{n,m} \left\{ \begin{aligned} & \frac{\mu_{gn,i}\mu_{ng,l}\mu_{gm,k}\mu_{mg,j}}{(\hat{\omega}_{ng} - \omega_p - \omega_q - \omega_r)(\hat{\omega}_{ng} - \omega_r)(\hat{\omega}_{mg} - \omega_p)} \\ & + \frac{\mu_{gn,i}\mu_{ng,l}\mu_{gm,k}\mu_{mg,j}}{(\hat{\omega}_{mg}^* + \omega_q)(\hat{\omega}_{ng} - \omega_r)(\hat{\omega}_{mg} - \omega_p)} \\ & + \frac{\mu_{gn,l}\mu_{ng,i}\mu_{gm,j}\mu_{mg,k}}{(\hat{\omega}_{ng}^* + \omega_r)(\hat{\omega}_{mg}^* + \omega_p)(\hat{\omega}_{mg} - \omega_q)} \\ & + \frac{\mu_{gn,l}\mu_{ng,i}\mu_{gm,j}\mu_{mg,k}}{(\hat{\omega}_{ng}^* + \omega_r)(\hat{\omega}_{mg}^* + \omega_p)(\hat{\omega}_{ng}^* + \omega_p + \omega_q + \omega_r)} \end{aligned} \right\} \right] \quad (37)$$

onde m, n, v são estados excitados. O parâmetro de permutação P_l significa uma soma sobre todos os campos, ou seja, $\sum_p \sum_q \sum_r$.

3.1.2 As regras de soma de Thomas-Kuhn

A complexidade das expressões (35) e (37) torna difícil determinar sua dependência das propriedades do sistema subjacente. Um método de simplificação decorre do truncamento das expressões SOS, visando incluir apenas um número finito de estados. De fato, os modelos

de dois e três níveis foram bastante bem-sucedidos na modelagem da primeira e da segunda hiperpolarizabilidade.

Uma simplificação mais rigorosa advém do fato de que existem relações fundamentais entre os momentos dipolares de transição e os autovalores de energia. Ou seja, os elementos da matriz dipolo não podem variar arbitrariamente sem violar os princípios da mecânica quântica. Regras de soma podem ser usadas para simplificar a expressão SOS, expressando todos os momentos dipolares (os elementos diagonais da matriz dipolar) em termos de momentos dipolares de transição (os elementos não-diagonais) (KUZYK *et al.*, 2013). O resultado é comumente referido como a expressão SOS sem dipolos, conforme segue.

Todas as soluções da equação de Schrödinger devem obedecer às regras de soma de Thomas-Kuhn que, generalizadas (KUZYK, 2000^(a); KUZYK, 2000^(b); KUZYK, 2001), relacionam os elementos da matriz e energias entre si da seguinte forma:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left(E_n - \frac{1}{2} (E_m + E_v) \right) x_{mn} x_{nv} = \frac{\hbar^2 N_e}{2m} \delta_{m,v}, \quad (38)$$

onde x_{ab} são os elementos de matriz da posição da partícula (neste caso, o elétron) entre os estados a e b , E_a é a energia do estado a , m é a massa do elétron, N_e é o número de elétrons do sistema e $\delta_{m,v}$ é o delta de Kronecker. Vale ressaltar que em moléculas orgânicas apenas os elétrons π contribuem para excitações ópticas; logo, entende-se que N_e se refere ao número de elétrons π deslocalizados da molécula. O somatório, indexado por n , atua sobre todos os estados do sistema (neste caso, uma molécula). A equação (38) representa um número infinito de equações, uma para cada valor de m e v . Assim, os elementos da matriz dipolo e as energias não podem variar de forma independente, pois estão relacionados entre si. Além disso, foi demonstrado que um modelo de N níveis para a resposta NL tem equações (das regras de soma) suficientes para reduzir o número total de parâmetros para $(N - 1)$. Essas regras podem ser usadas para eliminar a dependência explícita de termos dipolares na expressão tradicional de soma sobre estados (SOS) para a primeira e segunda hiperpolarizabilidade, derivando novas, embora equivalentes, expressões SOS. Essas novas expressões, sem termos de dipolo, podem ser mais adequadas para estudar o comportamento óptico NL de sistemas não dipolares, como estruturas quadrupolares, octupolares e dodecapolares. Por exemplo, para a não linearidade de segunda ordem (KUZYK *et al.*, 2013),

$$\beta_{xxx}(-\omega; \omega_1, \omega_2) = -\frac{N_s}{2\varepsilon_0 \hbar} L(\omega_1) L(\omega_2) L(\omega) P_I \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m \neq n}^{\infty} \frac{\mu_{gn,x} \mu_{nm,x} \mu_{mg,x}}{\hat{\omega}_{ng}(\omega_i) \hat{\omega}_{mg}(\omega_j)} \times \left[1 - \frac{\hat{\omega}_{mg}(\omega_j) \{2\hat{\omega}_{mg} - \hat{\omega}_{ng}\}}{\hat{\omega}_{ng}(\omega_j) \hat{\omega}_{mg}} \right] + \dots, \quad (39)$$

onde $\hat{\omega}_{ng}(\omega_i) = \hat{\omega}_{ng} - \omega_i$ para qualquer estado geral n e frequência ω_i , e onde todas as permutações de ω_i e ω_j ocorrem sobre as frequências ω_1 , ω_2 e ω ; N_s é o número de níveis de energia necessários para descrever a resposta NL; e P_I é o operador permutação, que nos direciona para a média sobre as permutações das frequências de entrada, ω_i e ω_j , com permutações simultâneas das componentes cartesianas. O segundo termo (entre colchetes) é o termo de dispersão, obtido a partir do uso das regras de soma para re-expressar os termos dipolares em termos dos momentos de transição.

Na expressão SOS padrão, a aproximação mais simples é o modelo de dois níveis, com parâmetros $\mu_{10,x}$, $\Delta\mu_{10,x} = \mu_{11,x} - \mu_{00,x}$, E_{10} e E_{20} , sendo E_{n0} a diferença de energia entre o nível fundamental e o n -ésimo estado excitado. A aproximação mais simples para a equação (39) é o modelo de três níveis, com parâmetros $\mu_{10,x}$, $\mu_{21,x}$, E_{10} e E_{20} . Em contraste, a expressão SOS padrão na aproximação de três níveis tem dois termos adicionais, que incluem uma variação de momento dipolo entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado e uma variação de momento dipolo entre o estado fundamental e o segundo estado excitado. Assim, a expressão SOS sem dipolos tem menos parâmetros quando truncada para o mesmo número de estados, resultando mais parcimoniosa no ajuste de dados. No entanto, as expressões SOS padrão e SOS sem dipolos geralmente diferem quando truncadas, e qual descreve melhor os dados depende do sistema quântico envolvido.

A equação (37), que descreve a susceptibilidade óptica NL de terceira ordem, também pode ser reescrita na forma sem dipolo (PÉREZ-MORENO *et al.*, 2008). Como resultado dessas simplificações, a expressão SOS sem dipolo é uma ferramenta útil, pois requer a determinação de menos parâmetros ao modelar a susceptibilidade NL.

3.2 LIMITES DE HIPERPOLARIZABILIDADE FORA DE RESSONÂNCIA

A susceptibilidade NL aumenta com o tamanho da molécula e seu número de elétrons π . A forma do potencial de confinamento dos elétrons, considerando os efeitos de tamanho,

afeta intrinsecamente a não linearidade molecular. O potencial pode conter termos de repulsão de Coulomb, interações de spin, acoplamento spin-órbita, e campos elétricos externos, e o potencial vetorial pode descrever interações com campos elétricos e magnéticos externos. Os efeitos de tamanho são mais bem explicados usando leis de escala, que determinam como as susceptibilidades não lineares aumentam com o tamanho do sistema (KUZYK, 2009).

O tamanho de um sistema não é bem definido. No entanto, o comprimento de onda do elétron no átomo em seu estado fundamental fornece uma boa estimativa do tamanho deste sistema. Ou seja, adicionar elétrons extras aumenta a resposta NL. Uma vez que os efeitos de "tamanho" podem ser removidos da equação, moléculas de todas as formas e tamanhos podem ser comparadas entre si visando determinar as propriedades fundamentais que mais afetam a resposta óptica NL. Por exemplo, a susceptibilidade de um oscilador harmônico depende da constante da mola, mas, uma vez que a escala é levada em consideração, todos os osciladores harmônicos são equivalentes.

A base da discussão está no fato de que a maioria das moléculas são complexas o suficiente para reduzir o problema a um simples argumento. A **hiperpolarizabilidade intrínseca** remove o que não é importante, considerando somente o que a resposta NL tem de essencial. Uma vez que as propriedades principais são conhecidas, a molécula pode ser "aumentada", visando otimizar a sua resposta óptica e obter uma maior resposta NL absoluta. A partir de leis de escala, pode-se definir a hiperpolarizabilidade intrínseca como uma quantidade invariante de escala. Em seções subsequentes, vemos que o número de elétrons deslocalizados da molécula e a diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado definem a escala de um sistema quântico (ZHOU E KUZYK, 2008).

3.2.1 O *ansatz* de três níveis

Pérez-Moreno e Clays (2009) mostraram que, no regime fora de ressonância, o termo diagonal independente da frequência da primeira hiperpolarizabilidade pode ser descrito como:

$$\beta_{xxx} = e^3 \sum_n^{N_s-1} \sum_{m>n}^{N_s} x_{0n} x_{nm} x_{m0} D_{mn}^{(off)}, \quad (40)$$

onde N_s é o número de estados excitados necessários para descrever a resposta NL; x_{nm} são os elementos de matriz da posição x do elétron entre os estados m e n ; e os fatores de dispersão $D_{mn}^{(off)}$ são definidos como:

$$D_{mn}^{(off)} = \frac{(E_{m0} - E_{n0})^2 (2E_{m0}^2 + 3E_{m0}E_{n0} + 2E_{n0}^2)}{E_{m0}^3 E_{n0}^3}. \quad (41)$$

O elemento de matriz $x_{nm} = \langle n|x|m \rangle$, onde x é o operador posição, é real; o que se aplica de modo geral a muitos sistemas quânticos, inclusive, cromóforos orgânicos. Vale, ainda, destacar que a primeira hiperpolarizabilidade (assim como as demais polarizabilidades, linear e não lineares) depende dos momentos dipolares de transição, considerando que o operador momento de dipolo é definido como $\mu = -ex$. Portanto, podemos compreender o papel dos momentos dipolares de transição se pensarmos nestes como fatores de proporcionalidade que atuam na ponderação dos fatores de dispersão. A dependência das polarizabilidades moleculares das propriedades geométricas das estruturas é transmitida através dos momentos de dipolo de transição.

Conforme previamente discutido, uma inspeção da equação (40) mostra que pelo menos três níveis (o fundamental e dois excitados) são necessários para se ter uma primeira hiperpolarizabilidade diferente de zero. Um raciocínio semelhante pode ser aplicado à segunda hiperpolarizabilidade. Portanto, esta equação deve descrever a resposta NL e, consequentemente, o modelo de dois níveis é fisicamente inconsistente com as regras de soma de Thomas-Kuhn. Para qualquer novo estado que contribua com a resposta óptica, a primeira hiperpolarizabilidade é afetada de dois modos diferentes: uma nova contribuição é gerada na soma, resultando em um potencial aumento da primeira hiperpolarizabilidade; e cada momento dipolar de transição que contribui com a soma é subtraído, resultando em uma potencial diminuição da primeira hiperpolarizabilidade. Dos dois efeitos, o último é o mais provável de influenciar o desempenho da molécula (pois, há uma subtração para cada momento de dipolo de transição e um único termo positivo extra). A partir desta hipótese, conclui-se que a resposta não linear de uma molécula é otimizada com o número mínimo de três estados contribuintes com a resposta (PÉREZ-MORENO E CLAYS, 2009).

Assim, adotamos o *ansatz* de três níveis, assumindo que dois estados excitados contribuem para as suscetibilidades moleculares quando a molécula otimiza a resposta não linear.

3.2.2 O limite quântico fundamental para a primeira hiperpolarizabilidade

Usando as regras de soma de Thomas-Kuhn e o conceito conhecido como *ansatz* de três níveis (conforme discutido na seção anterior), pode-se obter o valor máximo (**limite**

quântico fundamental) permitido da componente diagonal da primeira hiperpolarizabilidade no regime **fora de ressonância** (KUZYK, 2000^(a); KUZYK, 2003^(b); KUZYK, 2003^(c)).

Usando as três equações da regra de soma correspondentes a $(m = \nu = 0)$, $(m = 1, \nu = 0)$ e $(m = \nu = 1)$ na Eq. (38), os seis parâmetros $(E_{10}, E_{10}, x_{10}, x_{20}, x_{12})$ que descrevem a maior componente diagonal da resposta não linear fora da ressonância (β_{xxx}) no ansatz de três níveis são reduzidos a três parâmetros. Este processo leva à hiperpolarizabilidade de três níveis, que pode ser expressa como:

$$\beta = \beta_0^{max} f(E)G(X), \quad (42)$$

sendo o limite fundamental para a componente diagonal da primeira hiperpolarizabilidade no regime fora de ressonância dado por:

$$\beta_0^{max} = \sqrt[4]{3} \left(\frac{e\hbar}{\sqrt{m}} \right)^3 \left[\frac{N_e^{3/2}}{E_{10}^{7/2}} \right] \quad (43)$$

onde N_e é o número de elétrons deslocalizados da molécula e m a massa de um elétron. As funções $f(E)$ e $G(X)$ são dadas por:

$$f(E) = (1 - E)^{3/2} \left(E^2 + \frac{3}{2}E + 1 \right) \quad (44)$$

e

$$G(X) = \sqrt[4]{3} X \sqrt{\frac{3}{2}(1 - X^4)} \quad (45)$$

com

$$X = x_{10}/x_{10}^{max} \text{ e } E = E_{10}/E_{20}, \quad (46)$$

onde $x_{10}^{max} = \frac{\hbar}{(2mE_{10})^{1/2}}$ é o limite superior do momento de transição para o primeiro estado

excitado. Os valores máximos das funções são $G(\sqrt[4]{3^{-1}}) = 1$ e $f(0) = 1$. Assumindo que X e E são independentes, a hiperpolarizabilidade é limitada por $|\beta_0| \leq \beta_0^{max}$.

Segue da equação (43) que, na comparação entre duas moléculas, aquela com o número maior de elétrons contribuindo para a resposta óptica terá uma primeira hiperpolarizabilidade maior. Em cromóforos orgânicos, o número de elétrons (efetivos) contribuintes é avaliado pela ponderação geométrica do número de elétrons π deslocalizados em cada parte conjugada da molécula (KUZYK *et al.*, 1991):

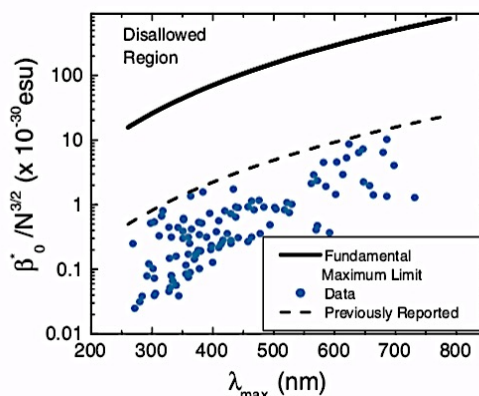
$$N_e = \sqrt{\sum N_i^2}, \quad (47)$$

onde N_i é o número de elétrons na i -ésima parte conjugada da molécula.

Com base em medições de geração de segundo harmônico induzida por campo elétrico (EFISH - *electric field-induced second harmonic generation*)[†], foi realizada a primeira comparação entre hiperpolarizabilidades experimentais e limites quânticos fundamentais de moléculas orgânicas. A partir do levantamento das melhores moléculas conhecidas na época do estudo, descobriu-se que todas estavam abaixo do limite fundamental por um fator de $10^{-3/2}$. Esses resultados podem ser vistos na Fig. 8, onde a curva sólida superior representa o limite fundamental $\beta_0^* / N^{3/2}$ versus o comprimento de onda de absorbância máxima $\lambda_{\max}$ (inversamente proporcional à E_{10}), e os pontos azuis representam os valores medidos experimentalmente das moléculas em estudo (KUZYK, 2000^(a); KUZYK, 2003^(b)).

Com todas as moléculas abaixo do limite fundamental pelo menos por um fator de $10^{-3/2}$, foi definido um “limite aparente” (linha pontilhada na Fig. 8). Isso deixa alguma flexibilidade para o desenvolvimento de moléculas mais eficientes. O fato de que os valores medidos estão uma ordem de magnitude abaixo do limite máximo levanta o questionamento sobre a existência de outros limites (abaixo do definido como fundamental) que restrinjam as susceptibilidades não lineares ainda mais (KUZYK, 2003^(b)).

Figura 8 - $\beta_0^* / N^{3/2}$ em função do comprimento de onda de absorbância máxima para as melhores moléculas medidas até 2006. Os valores medidos experimentalmente, usando EFISH, são mostrados em pontos. O limite fundamental normalizado é mostrado na curva sólida superior, e o limite aparente na curva tracejada.



Fonte: Kuzyk (2000^(a)); Kuzyk (2003^(b)).

[†] Em um experimento de EFISH, ocorre quebra de simetria da solução (centrossimétrica) pela aplicação de um campo elétrico CC que induz uma orientação média dos cromóforos, permitindo a medição da primeira hiperpolarizabilidade, β .

3.2.3 O limite quântico para hiperpolarizabilidades de ordem superior e a hiperpolarizabilidade intrínseca

A partir das regras de soma de Thomas-Kuhn e do *ansatz* de três níveis, pode-se obter o valor máximo permitido da componente diagonal da polarizabilidade, da primeira hiperpolarizabilidade (conforme seção anterior) ou de hiperpolarizabilidades de ordens mais altas (KUZYK, 2000^(a); KUZYK, 2000^(b); KUZYK, 2003^(b); KUZYK, 2003^(c)). Dessas, o limite fundamental da polarizabilidade (ou hiperpolarizabilidade de ordem zero) fora da ressonância é dada por:

$$\alpha \leq \alpha_0^{\max} = \left(\frac{e\hbar}{\sqrt{m}} \right)^2 \frac{N}{\epsilon_0 E_{10}^2}; \quad (48)$$

e o limite fundamental da segunda hiperpolarizabilidade dado por:

$$|\gamma| \leq \gamma_0^{\max} = 4 \left(\frac{e\hbar}{\sqrt{m}} \right)^4 \frac{N_e^{3/2}}{\epsilon_0 E_{10}^{7/2}}. \quad (49)$$

Observe que não há aproximações usadas no cálculo dos limites fundamentais, pois, são exatos e, portanto, não podem ser excedidos. Embora o *ansatz* de três níveis não tenha sido demonstrado rigorosamente, parece valer sempre, ou seja, quando um sistema quântico tem uma resposta NL no limite, apenas três estados (fundamental e dois estados excitados) contribuem. Observe que isso não implica que, se o *ansatz* de três níveis for válido, o sistema deve ter uma resposta NL no limite. Entretanto, quando a resposta NL é pequena, geralmente muitos estados contribuem (KUZYK *et al.*, 2013).

Da mesma forma, o momento de dipolo elétrico de transição para qualquer estado excitado é limitado, e para o primeiro estado excitado é dado por:

$$|\vec{\mu}_{10}| \leq \sqrt{\frac{e^2 N_e \hbar^2}{2 \epsilon_0^2 m_e E_{10}}} \equiv \vec{\mu}_{10}^{\max}. \quad (50)$$

O limite fundamental da n-ésima hiperpolarizabilidade é dado por:

$$\eta_{(n)}^{\max} = \frac{N_e^{(n+2)/2}}{\epsilon_0 E_{10}^{(3n+4)/2}} \quad (51)$$

onde $\eta_{(-1)}^{\max}$ é o limite fundamental de $|\mu_{10}|$, $\eta_0^{\max}$ é o limite fundamental de α , $\eta_{(1)}^{\max}$ é o limite fundamental de $|\beta|$, etc.

A n-ésima hiperpolarizabilidade é dada por:

$$\eta_{(n)} = \frac{k^{(n+2)/2}}{\varepsilon_0 [E]^{(3n+4)/2}} N_e^{(n+2)/2} \quad (52)$$

onde k é uma constante e E a energia do sistema de elétrons. Enfim, a n -ésima hiperpolarizabilidade intrínseca é dada por:

$$\eta_{(n)}^{\text{int}} = \frac{\eta_n}{\eta_n^{\text{máx}}}, \quad (53)$$

Observe, conforme comentado na introdução a esta seção, que o parâmetro $\eta_{\text{int}}^{(n)}$ permanece inalterado independente do número de elétrons deslocalizados da molécula, ou seja, trata-se de uma quantidade escalar invariante.

As hiperpolarizabilidades intrínsecas são uma medida da eficiência óptica NL de uma molécula. Embora moléculas maiores com mais elétrons geralmente interajam mais fortemente com a luz do que sistemas menores com poucos elétrons, as hiperpolarizabilidades intrínsecas não dependem desses efeitos, considerando somente as propriedades estruturais que afetam a resposta. Isso permite determinar se todos os elétrons estão contribuindo para a resposta NL com eficiência máxima. Somente assim, podem ser desenvolvidos paradigmas verdadeiramente novos visando sintetizar moléculas com respostas excepcionalmente aprimoradas.

A abordagem de usar a hiperpolarizabilidade intrínseca como uma medida invariante de escala da não linearidade de uma molécula permite a comparação entre moléculas. Esta é a sua importância fundamental. No entanto, a hiperpolarizabilidade intrínseca também é importante porque é uma quantidade **intensiva** fundamental que nos ajuda a entender melhor a intensidade das interações da luz com a matéria, e pode guiar de forma mais inteligente as estratégias da engenharia molecular. A otimização de uma molécula inicia pela determinação das propriedades intrínsecas responsáveis pela boa resposta óptica molecular para, em seguida, torná-la maior enquanto preserva os parâmetros críticos. Uma molécula que tem uma grande não linearidade intrínseca bem acima da resposta NL intrínseca da maioria das outras, geralmente, representa um novo paradigma molecular (KUZYK *et al.*, 2013).

A existência de limites quânticos permite o cálculo direto da eficiência não linear das estruturas de uma maneira simples, que requer apenas que contemos o número de elétrons deslocalizados e a diferença de energia entre o nível fundamental e o primeiro estado excitado (E_{10}). Para o caso particular do limite descrito pela equação (43), para cada comprimento de onda existe um modo ótimo de arranjar N_e elétrons deslocalizados, que resultaria no valor

máximo da primeira hiperpolarizabilidade permitido pelas regras de soma de Thomas-Kuhn. Quando o limite quântico é conhecido, a eficiência de uma estrutura é determinada pela proximidade da resposta deste limite. Portanto, a existência do limite quântico implica que existe um padrão absoluto para caracterizar a eficiência de uma estrutura não linear, que é obtida simplesmente comparando a resposta experimental “real” com a resposta “ideal” a que qualquer estrutura com o mesmo número de elétrons deslocalizados poderia atingir. Para o caso particular considerado, a hiperpolarizabilidade intrínseca é a razão entre a primeira hiperpolarizabilidade da estrutura e o limite quântico (ZHOU E KUZYK, 2008):

$$\beta_{\text{int}} = \frac{\beta_0}{\beta_0^{\text{máx}}} \quad (54)$$

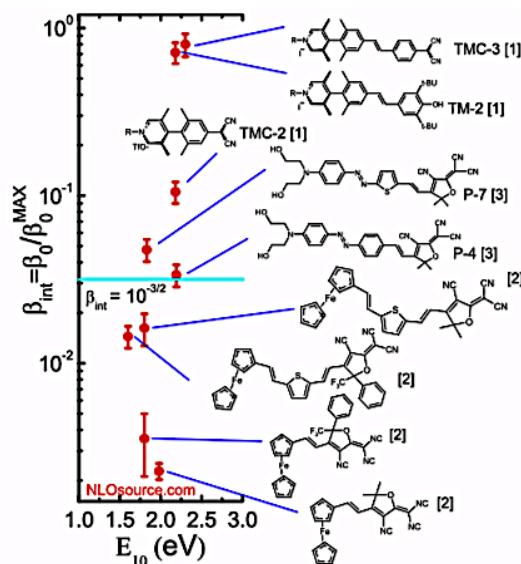
A hiperpolarizabilidade intrínseca é uma quantidade adimensional que varia de 0 (quando a molécula não mostra resposta não linear) a 1 (quando o arranjo de elétrons deslocalizados é “ideal”).

Como exemplo, Liao *et al.* (2005) descobriram, em uma série de moléculas (indicadas como “[2]” na Fig. 9), hiperpolarizabilidades maiores em comparação com a maioria das outras moléculas. Como tal, seu impacto tecnológico é claro. No entanto, devido ao seu grande tamanho, tornar essas moléculas ainda maiores levará a respostas decrescentes em termos de fração volumétrica.

Estudos de otimização da energia potencial (ZHOU *et al.*, 2006; ZHOU *et al.*, 2007) sugeriram que, para melhorar a hiperpolarizabilidade, a via de conjugação entre o doador e o aceitador deve conter uma mistura de átomos denominada modulação de conjugação. Um exemplo de via de conjugação modulada é mostrado na molécula P-7, sendo a molécula P-4 a homóloga sem a ponte heterocíclica (Fig. 9). A molécula com modulação de conjugação (P-7) extrapolou o limite aparente, que é mostrado como a linha azul horizontal. O limite aparente está por um fator de 30 abaixo do limite fundamental, e é definido pelas maiores hiperpolarizabilidades intrínsecas observadas em todas as moléculas antes da descoberta de moléculas mais eficientes.

Conforme representado pela série indicada por “[1]”, moléculas com uma torção na ponte têm a maior resposta óptica não linear intrínseca medida até a época do estudo (KANG *et al.*, 2007). Ou seja, torná-las maiores e incorporá-las a um sistema volumar (*bulk*) resultaria em uma susceptibilidade óptica não linear sem paralelo.

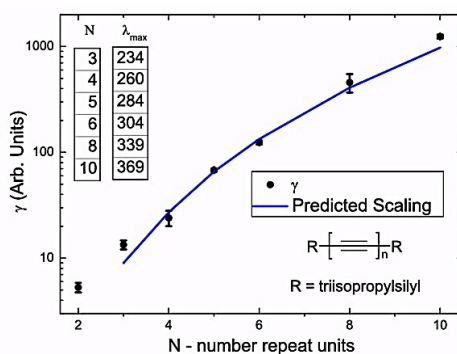
Figura 9 - Hiperpolarizabilidade intrínseca de algumas moléculas representativas que têm grandes respostas ópticas não lineares em função de E_{10} (diferença de energia entre o primeiro estado excitado e o fundamental). Os números entre colchetes identificam uma série de moléculas semelhantes.



Fonte: Kuzyk *et al.* (2013).

A resposta não linear intrínseca também fornece informações sobre o dimensionamento da primeira e da segunda hiperpolarizabilidade com o comprimento da molécula. Slepikov *et al.* (2004) mediram a dependência da segunda hiperpolarizabilidade de uma série de poliínas em relação ao comprimento, conforme ilustrado no detalhe da Fig. 10. A Fig. 10 também mostra uma curva da lei de escala, conforme previsto pela equação (48), dados o número de elétrons deslocalizados e a diferença de energia medida entre os estados fundamental e excitado. Observe que a teoria considera que os valores foram medidos na região fora de ressonância. Medidas feitas em regime de ressonância podem ter seus resultados afetados.

Figura 10 - Gráfico da segunda hiperpolarizabilidade medida em função do número de unidades repetidas N (pontos) e da escala prevista pelos limites fundamentais (curva).



Fonte: Kuzyk (2009); Shafei e Kuzyk (2011).

3.3 NÃO LINEARIDADES ÓPTICAS EM MATERIAIS ORGÂNICOS

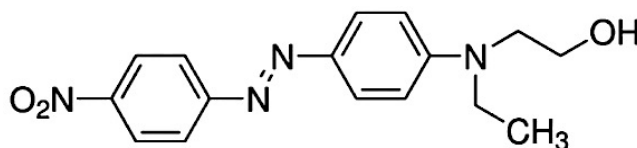
O potencial de materiais orgânicos para aplicações em óptica não linear e dispositivos baseados nesses efeitos é fartamente comprovado na literatura (HE *et al.*, 2008; ZHOU E KUZYK, 2008; KUZYK, 2009; DALTON *et al.*, 2010; DOU *et al.*, 2015; DINI *et al.*, 2016; RAMSDEN E DUMITRASCU, 2022). De modo geral, tais efeitos estão relacionados ao fato de que em moléculas orgânicas com uma quantidade significativa de ligações alternadas (conjugadas), o orbital π é muito afetado pelos intensos campos ópticos provenientes de lasers. Desse modo, as não linearidades ópticas, resultantes do somatório dos efeitos das unidades moleculares, podem ser explicadas a partir de sua relação com as nuvens eletrônicas deslocalizadas das moléculas constituintes do material orgânico (RAKOV *et al.*, 2000; PILLA *et al.*, 2006; BOSCO *et al.*, 2007; ABEGÃO *et al.*, 2016; BARBOSA-SILVA *et al.*, 2019; NOGUEIRA *et al.*, 2023).

3.3.1 Moléculas orgânicas conjugadas

Os átomos de carbono são os principais constituintes da matéria orgânica, apresentando orbitais atômicos dos tipos s e p, e orbitais moleculares σ e π ; sendo o orbital σ formado pela superposição espacial de dois orbitais do tipo s, e o orbital π formado pela superposição de dois orbitais do tipo p. As ligações intramoleculares em compostos orgânicos ocorrem, principalmente, devido ao fenômeno de hibridização (formação dos orbitais híbridos sp^3 , sp^2 e sp) apresentado pelo átomo de carbono, que surge da superposição dos orbitais atômicos 2s e 2p. Destes, são possíveis as ligações do tipo σ , responsáveis pela integridade molecular; e, a partir dos orbitais sp^2 e sp , ocorre a formação de ligações do tipo π que, mais fracas, permitem transições entre os estados π (ligante) e π^* (antiligante) via radiação eletromagnética na faixa UV-Vis.

Os sistemas de elétrons conjugados consistem de redes (anéis, cadeias) com ligações simples e múltiplas alternadas, conforme ilustrado na Fig. 11. Grandes amplitudes de deslocamento (deslocalização) dos elétrons π leva a distribuições (eletrônicas) altamente deformáveis na presença de campos ópticos, induzindo altas polarizações até mesmo fora de ressonância com o campo. Esses arranjos resultam em moléculas e sólidos altamente coloridos e eletronicamente responsivos.

Figura 11 - Esquema da estrutura conjugada do corante DR1.



Fonte: Kuzyk *et al.* (2013).

Quando uma estrutura conjugada é exposta à radiação luminosa, ocorre uma transferência de elétrons entre átomos adjacentes, que gera um momento de dipolo induzido proporcional à separação entre as cargas. Esta polarização induzida relaxa ao estado inicial na escala de dezenas a centenas de picossegundos (BRÉDAS *et al.*, 1994; BEZERRA JR. *et al.*, 1999). A resposta macroscópica decorrente da polarização induzida é expressa em termos das suscetibilidades; $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$, por exemplo. Estas quantidades são médias realizadas sobre as respostas moleculares individuais, que podem incluir contribuições de campos locais, entre outros fatores.

3.3.2 Grupos doadores e aceptadores de carga e simetria

Além do aumento do comprimento de conjugação, a presença de grupos doadores e aceptadores de carga (grupos *push-pull*) é uma característica relevante para a observação das não linearidades ópticas. Quando esses grupos aparecem interligados por uma ponte conjugada, a incidência de campos ópticos torna ainda maior a polarizabilidade molecular. Isso pode estar relacionado a uma quebra de simetria provocada pela presença de grupos *push-pull* nos extremos moleculares (Fig. 11). Para quebrar essa simetria, um grupo doador de elétrons (D) é adicionado a uma extremidade e um grupo aceptor de elétrons (A) a outra extremidade. Excitações desse tipo de molécula levam a um sistema de transferência de carga assimétrico e quase unidimensional com um momento dipolar permanente em seu estado fundamental. Nessas estruturas, também conhecidas como moléculas D- π -A, há um componente dominante do tensor primeira hiperpolarizabilidade, β_{xxx} , que é direcionado ao longo do eixo de transferência de carga (normalmente na direção do momento dipolar da molécula em seu estado fundamental). Por outro lado, a presença desses grupos pode influenciar na estrutura geométrica de moléculas longas, de modo que a interação eletrostática entre estes pode levar à torção molecular e, conseqüentemente, à redução de mobilidade dos elétrons π (BRÉDAS *et al.*, 1994); ou seja, pode levar à redução da amplitude de efeitos ópticos NL. Portanto, as não linearidades em sistemas conjugados, cuja magnitude está

relacionada à mobilidade eletrônica, são favorecidas pela planaridade molecular (BEZERRA JR. *et al.*, 1999, RAKOV *et al.*, 2000; PILLA *et al.*, 2006; BOSCO *et al.*, 2007; ABEGÃO *et al.*, 2016).

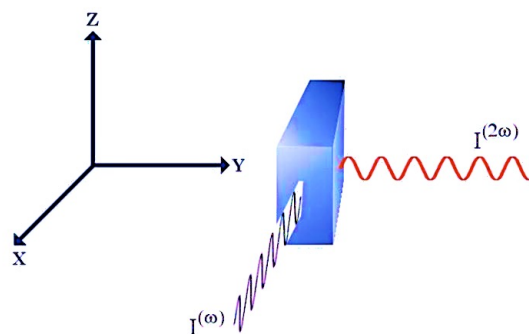
4. TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NL

4.1 A TÉCNICA DE ESPALHAMENTO HIPER-RAYLEIGH (HRS)

Nesta seção, descrevemos os princípios físicos que fundamentam a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh (HRS, de *hyper-Rayleigh scattering*) e a visão geral dos princípios de operação usados em nosso laboratório.

O espalhamento hiper-Rayleigh pode ser entendido considerando a radiação de segundo harmônico gerada num volume suficientemente pequeno de material, de modo que os campos emitidos a partir de moléculas dipolares orientadas numa determinada direção mantenham relação de fase construtiva. Devido à aleatoriedade na orientação das moléculas, o meio espalha luz de segundo harmônico em todas as direções, ou seja, de modo incoerente. Este, que foi um dos primeiros fenômenos ópticos não lineares observados (TERHUNE *et al.*, 1965), tornou-se mais conhecido com o desenvolvimento da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh (CLAYS E PERSOONS, 1991; CLAYS E PERSOONS, 1992), desenvolvida com o objetivo de determinar a primeira hiperpolarizabilidade (polarizabilidade de segunda ordem, β) de materiais não lineares diluídos. Por meio desta técnica, pode-se medir β a partir da determinação da intensidade de emissão de segundo harmônico, $I_{2\omega}$, por um dado material, quando este é excitado por luz de alta intensidade, I_{ω} . Normalmente, a luz espalhada é coletada num ângulo de 90° , conforme a Fig. 12.

Figura 12 - Esquema da geometria clássica de espalhamento hiper-Rayleigh de ângulo 90° . Um feixe de laser de alta intensidade, I_{ω} , é focalizado em uma célula contendo uma solução isotrópica, e a luz de frequência duplicada, $I_{2\omega}$, é coletada e detectada a 90° com relação à direção de propagação do feixe fundamental.



Fonte: Pérez-Moreno e Clays (2009).

Num sistema físico de um ou mais componentes, a intensidade de emissão de segundo harmônico incoerente resulta da soma da intensidade de emissão de cada componente,

conforme a seguinte expressão (FRANKEN *et al.*, 1961; FRANZEN *et al.*, 2008):

$$I(2\omega) = G \sum_{i=1}^N N_i \langle \beta_i^2(2\omega) \rangle I^2(\omega), \quad (55)$$

onde o somatório abrange todas as moléculas que compõem a amostra, sendo N_i a densidade de centros espalhadores, β_i suas respectivas primeiras hiperpolarizabilidades, $\langle \dots \rangle$ simbologia que representa médias orientacionais, e G depende de parâmetros como geometria de espalhamento de luz e fatores de campo local. Considerando o caso de uma amostra do tipo soluto (*sol*) + solvente (*solv*), onde o soluto é o objeto de estudo, a equação (55) pode ser escrita como:

$$I(2\omega) = G(N_{solv} \langle \beta_{solv}^2(2\omega) \rangle + N_{sol} \langle \beta_{sol}^2(2\omega) \rangle) I^2(\omega). \quad (56)$$

A primeira hiperpolarizabilidade pode ser obtida a partir do método da referência interna (MRI) ou do método da referência externa (MRE) (STADLER *et al.*, 1996). A diferença entre os métodos deve-se à forma como é determinada a constante G . Geralmente, deve-se medir a intensidade de emissão em função da concentração de partículas (ou moléculas) do soluto.

No MRI, o valor de G é determinado a partir da equação da reta, que relaciona $I(2\omega)$ com a concentração da amostra em estudo, conforme a equação (56). Assim, deve-se relacionar o valor da interseção da reta, definida por:

$$n = GI_{\omega}^2 N_{solv} \langle \beta_{solv}^2 \rangle, \quad (57)$$

com o da inclinação da reta,

$$m = GI_{\omega}^2 \langle \beta_{sol}^2 \rangle. \quad (58)$$

Enfim, conhecendo previamente a hiperpolarizabilidade do solvente, pode-se encontrar a hiperpolarizabilidade da amostra estudada:

$$\langle \beta_{sol}^2 \rangle = \langle \beta_{solv}^2 \rangle N_{solv} \frac{m}{n}, \quad (59)$$

desde que $n \gg mN_{sol}$. Entretanto, quando o sinal do solvente é muito baixo, o MRE seria o indicado. Um dos modos de implementar este método consiste na determinação da inclinação da reta que relaciona o sinal $I(2\omega)$ com a concentração do soluto c_{sol} , e da inclinação da reta análoga para uma solução de referência (c_{ref}). Assim, comparando essas inclinações, pode-se determinar a primeira hiperpolarizabilidade da amostra estudada:

$$\langle \beta_{sol}^2 \rangle = \langle \beta_{ref}^2 \rangle \frac{m_{sol}}{m_{ref}}, \quad (60)$$

considerando β_{ref} conhecida. Uma variante do MRE (SANTOS *et al.*, 2000) consiste em comparar o sinal $I(2\omega)_S$ da solução estudada com o de uma solução de referência, $I(2\omega)_{REF}$. Neste caso, não há necessidade de variar a concentração das soluções, mas é preciso conhecer a hiperpolarizabilidade dos solventes de ambas as soluções. A equação resultante é

$$\langle \beta_{SOL}^2 \rangle = \frac{I(2\omega)_S}{I(2\omega)_{REF}} \left(\frac{N_{REF} \langle \beta_{REF}^2 \rangle + N_{SOLV/REF} \langle \beta_{SOL/REF}^2 \rangle}{N_{SOL}} - \frac{N_{SOLV} \langle \beta_{SOLV}^2 \rangle}{N_{SOL}} \right), \quad (61)$$

onde os índices *SOLV* e *SOLV/REF* representam o solvente da solução estudada e o da solução de referência, respectivamente; *SOL* representa o soluto estudado; *S* e *REF* representam a solução estudada e a solução de referência, respectivamente. Este método tem a vantagem de reduzir as imprecisões decorrentes de variações do fator *G* que, por ex., poderiam ser introduzidas devido às sucessivas trocas de amostras (já que este fator tem relação com a geometria do aparato) de variadas concentrações.

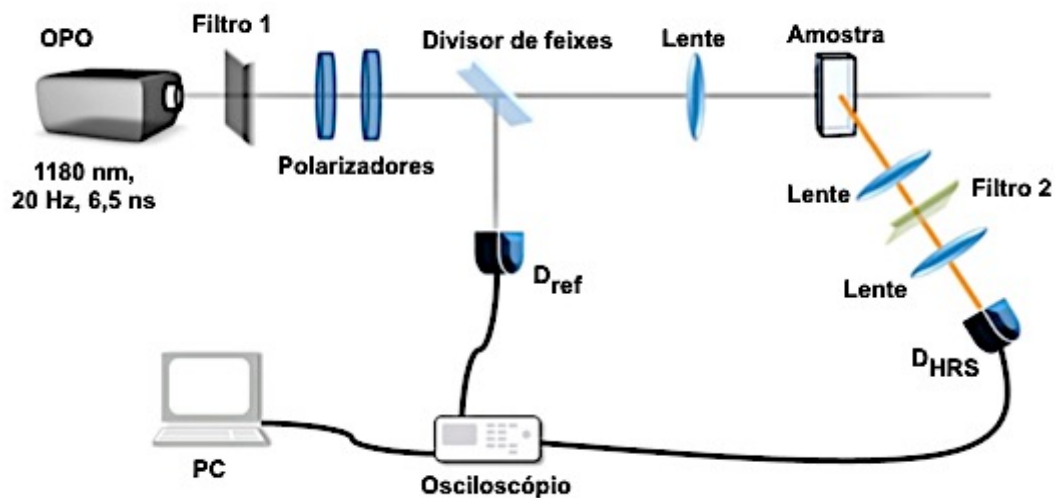
4.1.1 HRS – aparato experimental

A caracterização da primeira hiperpolarizabilidade dos orgânicos estudados neste trabalho foi obtida a partir de experimentos de HRS (CLAYS *et al.*, 1991; STADLER *et al.*, 1996; RUSSIER-ANTOINE *et al.*, 2016), usando o *setup* do Laboratório de Óptica Não Linear do Departamento de Física da UFPE (Recife).

Os valores de hiperpolarizabilidade (β) foram determinados medindo-se a intensidade do sinal de segundo harmônico incoerente, $I(2\omega)$, com as amostras excitadas longe da ressonância em relação às transições moleculares. Embora a geração de segundo harmônico em líquidos isotrópicos seja proibida por razões de simetria (GIORDMAINE, 1965), o espalhamento de luz de segunda ordem em amostras isotrópicas foi observado (TERHUNE *et al.*, 1965). Devido à baixa eficiência, em decorrência de o sinal ser proveniente de flutuações rotacionais, são necessários campos ópticos de alta intensidade em conjunto com um sistema de coleção eficiente para a detecção do sinal de espalhamento. A Fig. 13 ilustra o aparato usado nos experimentos de HRS. A fonte de excitação é um oscilador paramétrico óptico (OPO, de *optical parametric oscillator*) bombeado por um laser Nd-YAG, *Q-switched* (com pulsos de 6,5 ns e taxa de repetição de 20 Hz), operando em 1180 nm.

O filtro 1 é usado para evitar que a luz das lâmpadas (*flashlamps*) do laser incida na amostra. Um conjunto de dois polarizadores, um divisor de feixe e um detector de radiação infravermelha (D_{ref}) são empregados para controlar a intensidade $I(\omega)$ do feixe incidente na amostra. Uma lente de 5 cm de distância focal é usada na focalização do feixe na amostra, uma solução líquida contida em uma cubeta de quartzo de 10 mm de comprimento. A luz difusa é coletada perpendicularmente à direção do feixe fundamental por um conjunto de duas lentes de 5 cm de distância focal. O filtro 2 é um filtro de interferência centrado em 590 nm, com largura à meia altura (FWHM, de *full width at half maximum*) de 8 nm, que atua na separação do segundo harmônico do feixe fundamental. A luz coletada é focalizada em uma fotomultiplicadora de arseneto de gálio (D_{HRS}) sensível na região do visível, e os resultados são medidos em um osciloscópio. Para a análise temporal do sinal coletado, usamos um fotodetector rápido (tempo de subida 1 ns).

Figura 13 - Aparato experimental usado nos experimentos de HRS.



Fonte: Adaptado de Barbosa-Silva *et al.* (2019).

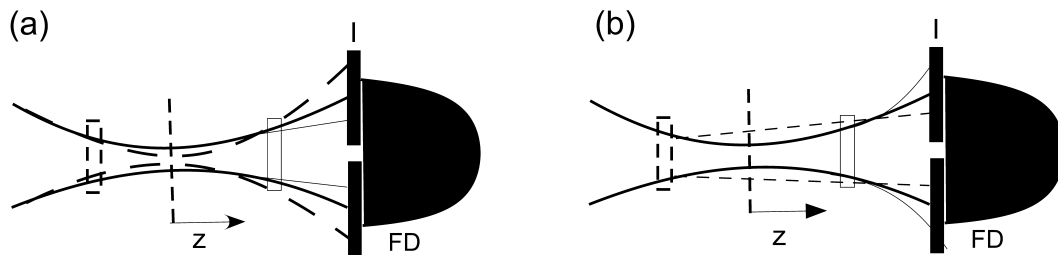
4.2 A TÉCNICA DE VARREDURA-Z (Z-SCAN)

Nesta seção, descrevemos os princípios físicos que fundamentam a técnica de varredura-Z (Z-scan), assim como uma visão geral da forma com que é implementada em nosso laboratório.

A varredura-Z, descrita pela primeira vez por SHEIK-BAHAE *et al.* (1990), é uma técnica de feixe único usada para se medir não linearidades ópticas, em particular, índice de refração (n) e coeficiente absorção (α) não lineares. As mudanças em n e α só ocorrem se a intensidade do laser for suficientemente alta. No caso da parte refrativa da não linearidade, a

amostra em estudo passa a comportar-se como lente: se $n_2 > 0$, o meio é focalizador, e se $n_2 < 0$, o meio é desfocalizador. A idéia consiste na variação da divergência de um feixe, após a passagem por um meio NL. Como o índice de refração NL é proporcional à intensidade, o raio de curvatura do feixe muda à medida que sua intensidade é aumentada ou diminuída. No entanto, alterar a distribuição da intensidade do feixe em uma amostra, variando a potência, introduz duas variáveis: uma mudança na potência total e uma mudança na divergência devido à não linearidade. Para fugir deste acoplamento, a abordagem da técnica mantém a potência constante e, focalizando o feixe, leva a uma intensidade variável (POWERS E HAUS, 2017). Assim, o feixe incide na amostra, que é transladada na direção- z (passando pelo plano focal), onde a distribuição de intensidade muda devido à variação do seu diâmetro; daí, a denominação Z-scan.

Figura 14 - Feixe divergente em várias posições (z) da amostra, para (a) n_2 positivo e (b) n_2 negativo; z é medido em relação à origem da cintura do feixe. As linhas tracejadas representam feixe emergente da amostra na região pré-focal; as linhas cheias finas representam feixe emergente da amostra na região pós-focal e; as linhas cheias espessas representam feixe incidente na amostra.



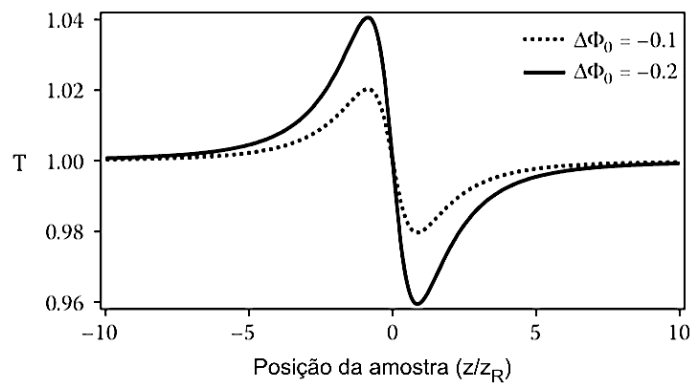
Fonte: O autor (2023).

A variação da divergência do feixe é medida usando uma abertura (íris) localizada na entrada do fotodetector (FD), de modo que permita transmissão restrita à região central do feixe; a Fig. 14 ilustra o “Z-scan de fenda fechada” (*closed aperture Z-scan* ou *CA Z-scan*). Conforme a divergência muda, sua intensidade através da abertura também muda. Para um material que não exibe não linearidade, a amostra em translação não afeta a divergência do feixe e a intensidade através da abertura é constante.

Considere um feixe Gaussiano incidente em um material com índice de refração NL $n_2 > 0$, conforme a Fig. 14a. O feixe tem uma distribuição de intensidade que varia com a sua seção transversal, e a variação espacial do índice de refração é determinada pelo perfil espacial do próprio feixe, sendo isso equivalente a adicionar uma lente de bordas finas com distância focal positiva no lugar da amostra. Supomos que a origem $z = 0$ coincide com o

ponto focal da lente na ausência da amostra. Quando a amostra, ou seja, a lente NL, encontra-se na região pré-focal, ela produz uma variação negativa na posição (z) da cintura do feixe, conforme a Fig. 14a. Assim, na medida em que o feixe atravessa o foco deslocado, ocorre divergência e a luz é distribuída por uma área maior no campo distante, de modo que a potência através da abertura diminui. Com a amostra localizada na região de z positivo (região pós-focal), onde o feixe é divergente, a lente NL tende a diminuir o raio de curvatura do feixe, de modo que no campo distante ocorre aumento da potência através do orifício. A distância focal efetiva da lente NL depende da intensidade de pico, de modo que, quando a amostra é colocada longe do foco, a intensidade é baixa e os efeitos da focalização NL são insignificantes. O comportamento oposto ocorre para o caso do meio com $n_2 < 0$ (Fig. 14b). A Fig. 15 mostra a assinatura característica da varredura-Z para um material com não-linearidade negativa.

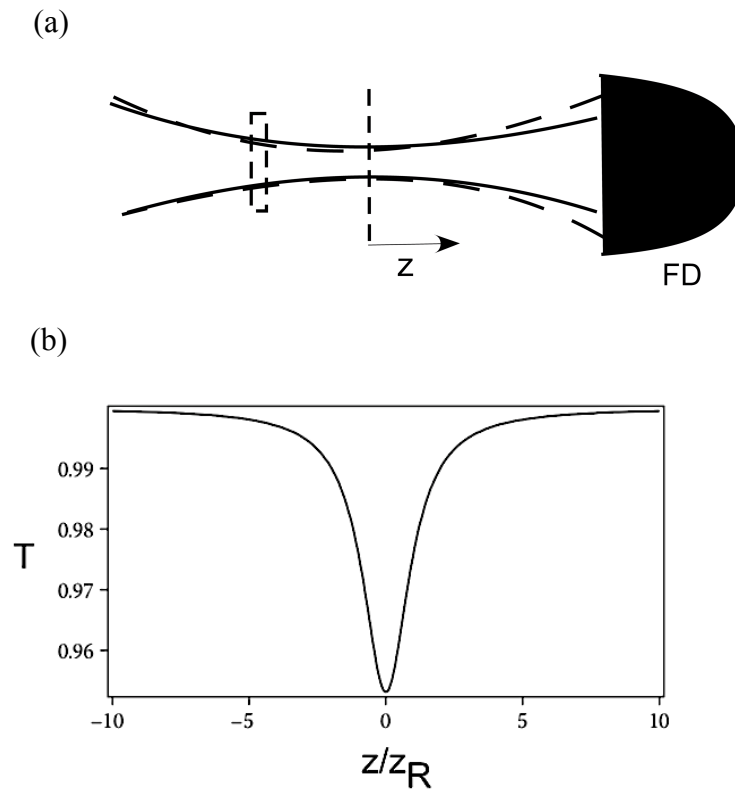
Figura 15 - Transmitância como função da posição da amostra para um material com não linearidade negativa. $\Delta\Phi_0$ é o deslocamento de fase NL no eixo e no ponto focal, conforme definido na equação (62).



Fonte: Powers e Haus (2017).

A transmitância do feixe, considerando a abertura na entrada do fotodetector, é dada por $S = 1 - \exp(-\frac{2r_a^2}{w_a^2})$, onde r_a é o raio da abertura e w_a é o diâmetro do feixe ao atingir a abertura. No caso do CA Z-scan, $S < 1$. Se a íris for retirada da entrada do fotodetector, temos $S = 1$, que caracteriza o “Z-scan de fenda aberta” (*open aperture Z-scan* ou *OA Z-scan*) (Fig. 16).

Figura 16 - (a) Esquema do OA Z-scan ($S = 1$). A linha tracejada representa feixe emergente da amostra na região pré-focal e; a linha cheia representa feixe incidente na amostra. (b) Curva característica de absorção NL, conforme a equação (68).



Fonte: Powers e Haus (2017)

Antes da realização da medida, é feita a calibração do sistema com um material de referência; em nosso caso, dissulfeto de carbono (CS_2), cuja absorção NL é desprezível nas intensidades estudadas. Consequentemente, controlamos a intensidade do feixe I_0 , em $z = 0$, e o comprimento de Rayleigh z_R .

A amostra usada deve ser delgada, de modo que a difração ou a refração NL não levem a variações no comportamento espacial do feixe no interior da amostra. De modo geral, deve-se verificar se $L < z_R$ e $\Delta\phi_0 < 1$, sendo L a espessura da amostra e $\Delta\phi_0$ a máxima distorção de fase NL induzida (ou seja, em $z = 0$) na amostra. Nessas condições, as equações que descrevem as variações de fase e de amplitude do campo elétrico que se propaga em meio NL são dadas por SHEIK-BAHAE *et al.* (1990):

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n(I), \quad (62)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \quad (63)$$

onde z' é a distância percorrida dentro do material, $\Delta n(I) = n_2 I$ e $\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_2 I$ (considerando a não linearidade de terceira ordem); e a variação de fase é dada por $\Delta\phi(z, r, t) = \Delta\phi_0(z, t) \exp(-2r^2 / w^2(z))$, onde r é a distância radial na seção transversal do feixe e $w(z)$ é a cintura do feixe ao longo de z . Considerando o caso de fenda fechada ($S \ll 1$) para um pulso de perfil gaussiano, a transmitância normalizada em função da posição da amostra é dada por:

$$T(z, \Delta\phi_0) = 1 + \frac{4\Delta\phi_0(t)}{\left[\left(\frac{z}{z_R}\right)^2 + 1\right] \left[\left(\frac{z}{z_R}\right)^2 + 9\right]} \frac{z}{z_R}, \quad (64)$$

sendo $\Delta\phi_0(t) = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{ef}$ a variação de fase no foco ($z = 0$), onde a espessura efetiva da amostra dada por $L_{ef} = \frac{[1 - \exp(-\alpha_0 L)]}{\alpha_0}$ e o coeficiente de absorção linear por α_0 . O parâmetro de Rayleigh é dado por $z_R = n_0 \pi \frac{w_0^2}{\lambda}$. Assim, a variação de transmitância pico-a-pico e a variação espacial, para $z = 0$ são dadas por:

$$\Delta T_{P-V} = 0,406 |\Delta\phi_0(t)| \quad (65)$$

$$\Delta z_{P-V} \cong 1,7 z_R \quad (66)$$

No caso de absorção NL, a partir da integração de (63) em relação a z' , obtém-se a potência transmitida:

$$P(z, t) = P_i(z, t) e^{-\alpha_0 L} \ln[1 + q_0(z, t)], \quad (67)$$

com $q_0(z, t) = \frac{\alpha_2 I_0(t) L_{ef}}{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2}$. Considerando um pulso gaussiano e integrando a potência

transmitida, obtém-se:

$$T(z) = \frac{1}{\pi^{0,5} q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q_0(z, 0) e^{-\tau^2}] d\tau, \quad (68)$$

a transmitância normalizada para $S = 1$. Para $q_0 \ll 1$, a equação (68) pode ser escrita como:

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m+1)^{3/2}}. \quad (69)$$

A variação de transmitância medida e substituída em (69), para $z = 0$, resulta em:

$$\Delta T = 2^{-3/2} \alpha_2 I_0 L_{ef}, \quad (70)$$

sendo este resultado obtido a partir da substituição de $m = 0,1$ na equação (69), ou seja, considerando até a susceptibilidade de terceira ordem.

4.2.1 Z-scan – aparato experimental

A caracterização da susceptibilidade de terceira ordem dos orgânicos estudados neste trabalho é realizada a partir de experimentos de Z-scan (SHEIK-BAHAE *et al.*, 1990), usando o *setup* do Laboratório de Óptica Não Linear do Departamento de Física da UFPE (Recife). As medidas são feitas em dois regimes temporais, um com o laser operando com pulsos de 80 ps, e o outro com o laser operando com pulsos de 100 fs. A técnica de Z-scan proporciona um modo simples para medir propriedades não lineares de materiais, em particular o índice de refração e o coeficiente de absorção não lineares. Uma das vantagens da técnica é permitir identificar o sinal e a magnitude da não linearidade.

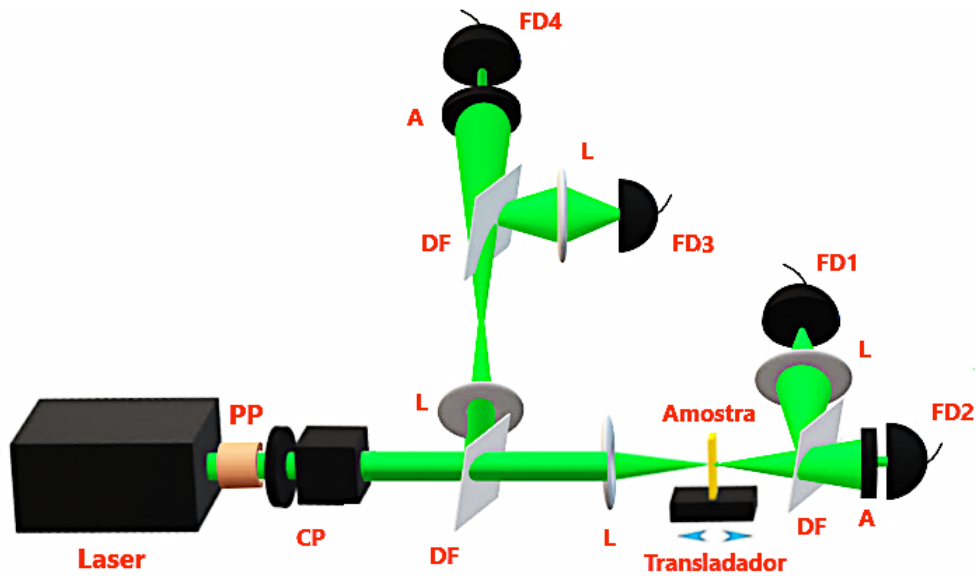
Regime de ps

Neste regime, usamos o segundo harmônico de um laser Nd-YAG, *mode-locked* e *Q-switched* (com pulsos de 100 ps em 532 nm, e energia de pulso máxima de 10 mJ). Um selector de pulso (PP, de *pulse picker*) permitiu a seleção de pulsos únicos com baixas taxas de repetição (4 Hz), oriundos de trens contendo 13 pulsos (em uma envoltória de aproximadamente 200 ns) separados entre si de 15 ns. A baixa taxa de repetição visa evitar a influência de efeitos térmicos cumulativos nas medições. A intensidade de luz incidente (de perfil gaussiano) na amostra é controlada usando-se uma placa de $\lambda/2$ e um polarizador (controle de potência - CP), e a amostra é movida por meio de um translador conectado a um motor de passos. As amostras são inseridas em uma cubeta de quartzo com espessura igual a 1 mm. Fotodetectores lentos com e sem aberturas (fendas abertas e fechadas, respectivamente), colocados na região de campo distante, são usados para medir a intensidade do feixe transmitido através da amostra. A Fig. 17 ilustra o esquema experimental básico, utilizado em ambos os regimes de duração de pulso.

Em posição anterior à lente (L) de focalização (de distância focal 5 cm) na amostra,

um divisor de feixes (DF) é utilizado no direcionamento de luz (cintura do feixe: $20\mu\text{m}$) aos fotodetectores de referência FD3 (absorção, fenda aberta) e FD4 (refração, fenda fechada); devido a flutuações na potência do feixe, esses detectores são utilizados para a melhoria da razão sinal/ruído. Os fotodetectores FD1 (sinal da absorção, fenda aberta), FD2 (sinal da refração, fenda fechada), FD3 e FD4 são conectados a um integrador de sinais (*boxcar*), e os resultados são processados em um computador pessoal. A transmitância normalizada decorrente da absorção NL é dada por $T_{abs} = I_1/I_3$ (razão sinal da absorção/referência da absorção); e a transmitância decorrente da refração NL dada por $T_{ref} = I_2/I_4$ (razão sinal da refração/referência da refração). No entanto, em caso de ocorrência de refração NL, o sinal da absorção pode afetar a leitura do sinal da refração. Assim, para se obter um sinal devido exclusivamente à refração, usa-se T_{ref}/T_{abs} (VAN STRYLAND E SHEIK-BAHAE, 1998). As experiências são calibradas com dissulfeto de carbono (CS_2), cujo índice de refração de terceira ordem (em $\lambda = 532 \text{ nm}$) é de $3,1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ (SUTHERLAND, 2003).

Figura 17 - Aparato experimental usado nos experimentos de Z-scan. Os componentes indicados na figura são: seletor de pulso (PP); controle de potência (PC), composto por uma placa $\lambda/2$ seguida de um prisma Glan; divisor de feixe (BS); lente (L); abertura (A); e fotodetectores de fenda aberta (D1, D3) e de fenda fechada (D2, D4). Para as medições em 532 nm (800 nm), um seletor de pulso (PP) foi inserido (removido) no caminho do feixe de laser.



Fonte: O autor (2023).

Regime de fs

Neste regime, usamos um laser de Ti:safira (com pulsos de 100 fs, e taxa de repetição de 1 KHz), operando em 800 nm. A configuração experimental usada nas medições também é mostrada na Fig. 17, mas, considerando a remoção do seletor de pulso (PP). Embora

tenhamos usado a taxa de repetição de 1 kHz, não esperamos efeitos térmicos relevantes, pois, a seção de choque 3PA é pequena e consequentemente o laser não deposita energia considerável na amostra. Em um aparato experimental semelhante ao utilizado no regime de ps (Fig. 17), a intensidade de luz incidente (de perfil gaussiano) na amostra é controlada usando-se uma placa de $\lambda/2$ e um polarizador, e a amostra é movida por meio de um translador conectado a um motor de passos. As amostras são inseridas em uma cubeta de quartzo com espessura igual a 1 mm. Fotodetectores de sinais de refração (fenda fechada, $S = 0,4$) e de absorção (fenda aberta, $S = 1$), colocados na região de campo distante, são usados para medir a intensidade do feixe transmitido através da amostra. Um divisor de feixes é utilizado no direcionamento de luz aos fotodetectores de referência para refração (fenda fechada, $S = 0,4$) e para absorção (fenda aberta, $S = 1$); devido a flutuações na potência do feixe, esses detectores são utilizados (analogamente ao descrito para o regime de ps) na melhoria da razão sinal/ruído. Os fotodetectores são conectados a um osciloscópio e os resultados são processados em um computador pessoal. As experiências são calibradas com dissulfeto de carbono (CS_2), cujo índice de refração de terceira ordem (em $\lambda = 800 \text{ nm}$) é de $2,1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ (DE ARAÚJO *et al.*, 2016).

5. METODOLOGIA, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MESOIÔNICOS DO GRUPO 1,3-TIAZÓLIO-5-TIOLATO

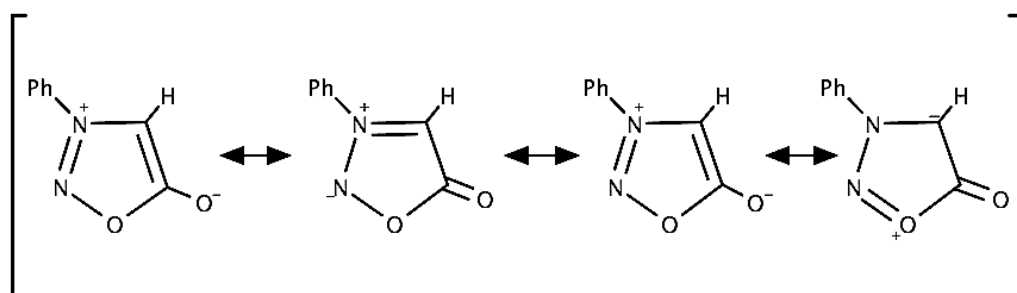
Neste capítulo, apresentamos fundamentos sobre mesoiônicos, os compostos orgânicos estudados neste trabalho de tese. Em seguida, descrevemos, em linhas gerais, a metodologia utilizada na síntese de mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato, e descrevemos os equipamentos e parâmetros de análise a serem utilizados na caracterização físico-química, espectrométrica e estrutural desses compostos. Na última parte do capítulo, apresentamos os detalhes da síntese.

5.1 COMPOSTOS MESOIÔNICOS

Os primeiros compostos, hoje chamados mesoiônicos, foram sintetizados no final do século XIX (FISCHER E BESTHORN, 1882). Na época, havia o entendimento de que tais compostos se enquadravam convenientemente entre moléculas orgânicas descritas por estruturas covalentes e/ou polares. Entretanto, no decorrer dos anos, a definição desses compostos sofreu muitas modificações. Desde a sua formulação, o fato de o conceito de aromaticidade estar associado a esta classe de orgânicos tem sido objeto de muita controvérsia. Isso deu origem a uma série de estudos, dentre os quais alguns são citados a seguir.

No período 1949-1957 (BAKER *et al.*, 1949; BAKER E OLLIS, 1957), através de estudos de absorção óptica no ultravioleta, sugeriram que esses compostos tinham caráter aromático e eram pertencentes a uma família de compostos heterocíclicos que não podem ser representados adequadamente por estruturas totalmente covalentes ou totalmente polares. Propuseram, então, que a sidnona, substância sintetizada em 1935, fosse representada como híbrida de ressonância das diversas formas canônicas (Esquema 1);

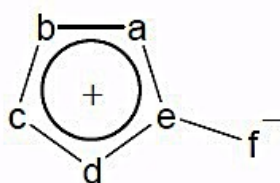
Esquema 1



Fonte: O autor (2023).

ou seja, envolvendo no anel da estrutura (Fig. 18) a presença de um caráter aromático. Baker e Ollis (1957) sugeriram o termo “mesoiônico”, por se tratarem de compostos com características mesoméricas e iônicas ao mesmo tempo. Assim, definiram: “um composto pode ser apropriadamente chamado mesoiônico, se for um composto heterocíclico de cinco ou, possivelmente, de seis membros, que não pode ser representado de forma satisfatória por qualquer estrutura covalente; e possui um sexteto de elétrons pela contribuição dos átomos que constituem o anel, onde uma carga parcial positiva é equilibrada por uma carga negativa correspondente localizada num átomo ou grupo exocíclico” (BAKER E OLLIS, 1957).

Figura 18 - Estrutura dos mesoiônicos, considerando-se, por definição, seu caráter aromático. Nesta estrutura, a, b, c, d, e, f são, comumente, C, N, O, S ou Se.



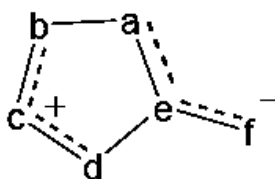
Fonte: O autor (2023).

Uma nova abordagem dessa questão foi proposta por Potts (1978), que classificou os compostos mesoiônicos como um sistema heterocíclico de cinco membros que não pode ser representado por estruturas covalentes ou polares, mas que pode ser descrito por um híbrido de todas as formas possíveis carregadas; e, analogamente a Baker e Ollis (1957), envolvendo no anel a presença de um caráter aromático do tipo $(4n+2)$ elétrons π . Portanto, segundo esta definição, os mesoiônicos são betáinas heterocíclicas mesoméricas representadas pela estrutura geral mostrada na Fig. 18, onde **a**, **b**, **c**, **d**, **e** e **f** são átomos, grupos de átomos, derivados de carbono ou heteroátomos; ou seja, são moléculas neutras conjugadas que podem ser representadas somente por estruturas dipolares, nas quais as cargas positivas e negativas estão restritamente deslocalizadas dentro de um sistema de elétrons π (OLLIS *et al.*, 1985).

De Oliveira *et al.* (1996) refinaram o próprio conceito (CHEUNG *et al.*, 1991), definindo essa classe de compostos conforme segue: "Compostos mesoiônicos são betáinas heterocíclicas planas de cinco membros, com pelo menos uma cadeia lateral cujo átomo α está no mesmo plano do anel, e com momentos de dipolo da ordem de 5D. Os elétrons estão deslocalizados sobre duas regiões separadas por duas ligações essencialmente simples; uma região, que inclui o átomo α da cadeia lateral, está associada com o HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e uma carga π negativa, enquanto a outra está associada com o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) e uma carga π positiva".

De acordo com esta definição, a Fig. 19 representa o anel mesoiônico. Embora a molécula seja neutra, as partes positiva e negativa estão em regiões distintas e separadas por ligações simples; isso confere um caráter não aromático à molécula. Os átomos da estrutura são coplanares e, mais comumente, correspondem a C, N, O, S ou Se, sendo a letra *f* correspondente ao átomo α a que se refere a definição (DE OLIVEIRA *et al.*, 1996; LIRA *et al.*, 2002).

Figura 19 - Estrutura dos mesoiônicos, considerando-se, por definição, seu caráter não aromático.



Fonte: O autor (2023).

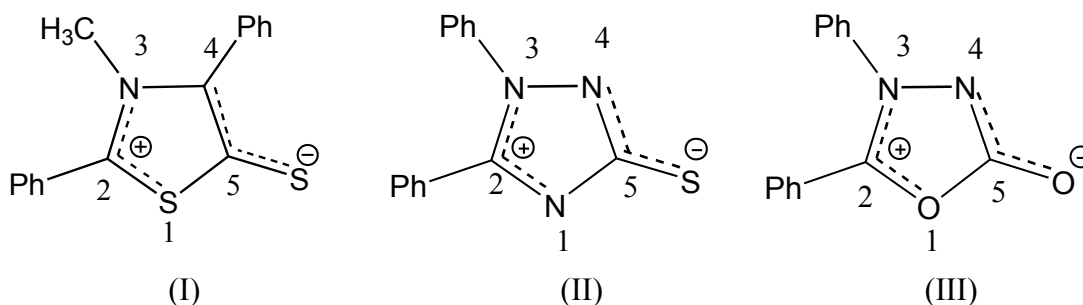
Na literatura (OLLIS E RAMSDEN, 1976; NEWTON E RAMSDEN, 1982), calcula-se que a substituição dos elementos **a**, **b**, **c**, **d**, **e**, **f** (Fig. 19) por combinações adequadas de átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio e enxofre (desconsiderada a presença de selênio), leva a 228 sistemas de mesoiônicos.

Dentre as variadas formas de representação estrutural desses compostos (OLLIS E RAMSDEN, 1976; NEWTON E RAMSDEN, 1982; DE OLIVEIRA *et al.*, 1996), adotamos, neste trabalho, a forma mostrada na Fig. 19 (DE OLIVEIRA *et al.*, 1996; LIRA *et al.*, 2002): caracteriza-se como betaínas heterocíclicas, com os elétrons deslocalizados separados em duas regiões distintas, onde o LUMO é o orbital molecular desocupado de energia mais baixa, e o HOMO é o orbital molecular de energia mais alta.

Neste trabalho, utilizamos a seguinte nomenclatura (CHEUNG *et al.*, 1991): (i) o termo mesoiônico vem escrito antes do nome do composto; (ii) enumera-se o anel a partir do heteroátomo que possui um (1) par de elétrons e contribui para formar o sistema π associado ao LUMO; (iii) no caso de haver dois ou mais heteroátomos distintos, para a numeração dos átomos que compõem o anel mesoiônico, adota-se o procedimento empregado para compostos heterocíclicos; ou seja, obedece-se à seguinte sequência, em ordem de prioridade: oxigênio, enxofre e nitrogênio; (iv) o sistema que apresenta átomo(s) de oxigênio recebe o prefixo *oxa*; o que apresenta átomo(s) de nitrogênio recebe o prefixo *azo*; o que apresenta átomo(s) de enxofre recebe o prefixo *tia*; o que apresenta selênio recebe o prefixo *selen*; (v) o anel recebe o sufixo *lio*; o átomo exocíclico o sufixo *ato*; (vi) e o átomo no qual o grupo exocíclico está ligado pode receber, quando possível, o menor número.

Seguem, por ex., mesoiônicos pertencentes aos sistemas 1,3- tiazólio-5-tiolato, 1,3,4-triazólio-5-tiolato e 1,3,4-oxadiazólio-5-olato (Fig. 20) e suas respectivas denominações: (I) mesoiônico 2,4-difenil-3-metil-1,3-tiazólio-5-tiolato; (II) mesoiônico 2,3-difenil-1,3,4-triazólio-5-tiolato; e (III) mesoiônico 2,3-difenil-1,3,4-oxadiazólio-5-olato.

Figura 20 - Compostos mesoiônicos pertencentes aos sistemas (I) 1,3-tiazólio-5-tiolato; (II) 1,3,4-triazólio-5-tiolato; e (III) 1,3,4-oxadiazólio-5-olato.

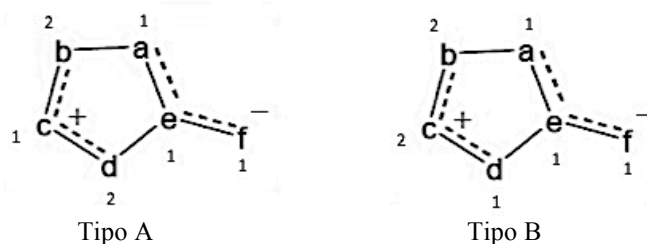


Fonte: O autor (2023).

5.1.1 Classificação dos compostos mesoiônicos

Os compostos mesoiônicos, dependendo das suas ligações e reatividade químicas, podem ser classificados em dois grupos, tipo A e tipo B, conforme a Fig. 21, onde são representados. Nesta figura, **a**, **b**, **c**, **d**, **e** e **f** podem ser átomos de **C**, **N**, **O**, **S** ou **Se**, e **1** e **2** representam o número de elétrons π com que cada átomo contribui, num total de 8 elétrons deslocalizados nas duas regiões do sistema; destes, 6 são elétrons pertencentes ao anel de 5 membros, e 2 pertencem ao átomo exocíclico. Uma das propriedades que diferenciam esses compostos é o tautomerismo. No caso dos mesoiônicos do tipo A, o tautômero mais estável é o de forma fechada; para os de tipo B, a forma tautomérica acíclica corresponde a mais estável (OLLIS E RAMSDEN, 1976).

Figura 21 - Mesoiônicos tipo A e tipo B: estrutura geral.

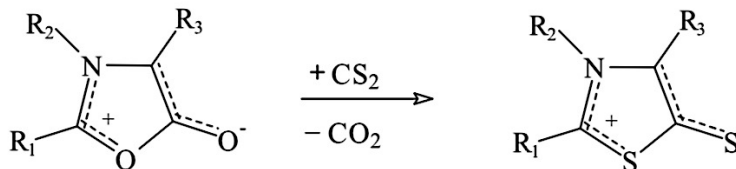


Fonte: O autor (2023).

Os compostos mesoiônicos são obtidos por vários tipos de rota de síntese, dentre as quais se destacam: a ciclodesidratação, a ciclização de compostos hidrazínicos N,N-substituídos, a interconversão de sistemas mesoiônicos, as reações de cicloadição, a obtenção a partir de cátions de heterocíclicos (ácidos conjugados) e a ciclização usando intermediários reativos (LIRA *et al.*, 2002). Entretanto, dois métodos são utilizados com mais frequência: a reação de cicloadição/cicloneversão 1,3-dipolar, caracterizando a transformação de um composto mesoiônico em outro, típica em mesoiônicos do tipo A; e o processo que envolve ciclodesidratação, e que permite o fechamento do anel heterocíclico, típico em mesoiônicos do tipo B (OLLIS E RAMSDEN, 1976). Nesta tese, sintetizamos mesoiônicos do tipo A pertencentes ao sistema 1,3- tiazólio-5-tiolato.

O Esquema 2 ilustra uma reação de cicloadição e cicloneversão 1,3 dipolar de um mesoiônico do sistema 1,3-oxazólio-5-olato com o dipolarófilo dissulfeto de carbono (CS_2), gerando, como produto final, mesoiônico do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato, de difícil preparação por rotas convencionais (OLLIS *et al.*, 1979; LIRA *et al.*, 2002).

Esquema 2



Fonte: O autor (2023).

5.1.2 Propriedades e aplicações dos compostos mesoiônicos

Como consequência das suas características estruturais e eletrônicas, nos últimos anos, os compostos mesoiônicos têm sido objeto de inúmeros estudos nas mais diversas áreas. Dentre as pesquisas, destacam-se as voltadas ao estudo de suas propriedades catalíticas (CRABTREE, 2013; FRIJA; POMBEIRO; KOPYLOVICH, 2016; VIVANCOS *et al.*, 2018); à participação como intermediários na síntese de outros derivados heterocíclicos (HASSAN *et al.*, 2014); aos estudos teóricos, com perspectiva de aplicabilidade em dispositivos ópticos (MORLEY, 1995; MOURA *et al.*, 1996; LIRA *et al.*, 2010; CANTILLO *et al.*, 2010; CANTILLO *et al.*, 2014; TORRES *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020); e aos estudos experimentais de suas propriedades ópticas não-lineares e à possibilidade de adaptar essas propriedades a partir da manipulação da sua estrutura química (RAKOV *et al.*, 2000; PILLA

et al., 2006; BOSCO *et al.*, 2007; SHETTIGAR *et al.*, 2007; BARBOSA-SILVA *et al.*, 2019; NOGUEIRA *et al.*, 2023).

5.2 EXPERIMENTAL

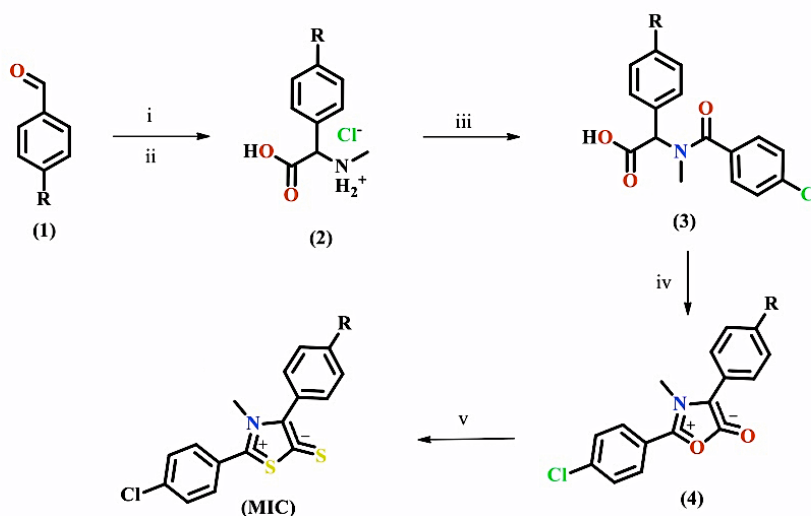
5.2.1 Materiais

Os solventes e reagentes utilizados nas sínteses, de variadas procedências, contêm grau PA, e quando necessário são purificados e tratados para a obtenção da forma anidra.

5.2.2 Metodologia de síntese de mesoiônicos do grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato

A síntese dos mesoiônicos foi realizada no Laboratório de Pesquisa em Bioenergia e Síntese Orgânica da UFPB, em João Pessoa. Sintetizamos compostos mesoiônicos do grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato. Uma visão geral da sequência sintética desses compostos é mostrada no Esquema 3. A primeira etapa corresponde à reação de Strecker com aril-aldeído (1), cianeto de potássio e cloreto de metilamônio, fornecendo o N-metil-C-arilglicina (2); na segunda etapa, foi realizada uma aroilação de N-metil-C-arilglicina (2) com cloretos de ácidos, obtendo-se N-metil-N-aroil-C-arilglicina (3); a terceira etapa corresponde à reação de ciclodesidratação de N-metil-N-aroil-C-arilglicina (3) por anidrido acético; e a última etapa às reações de cicloadição e ciclореversão 1,3-dipolar com dissulfeto de carbono, para a obtenção de mesoiônico (MIC) do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato como produto final (LIRA *et al.*, 2002; BARBOSA-SILVA *et al.*, 2019).

Esquema 3



Fonte: O autor (2023).

Condições e reagentes: i) $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$, KCN, $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$, 2h, r.t.; ii) 6M HCl, refluxo, 6h; iii) 10% NaOH, 4-cloreto de clorobenzoila; 4h, r.t.; iv) Ac_2O , 55°C, 1h; v) CS_2 , 65°C.

5.2.3 Métodos de caracterização

Nesta seção, são descritos os equipamentos e os parâmetros de análise utilizados na caracterização físico-química, espectrométrica e estrutural dos compostos obtidos.

5.2.3.1 Determinação de pontos de fusão

Os pontos de fusão foram determinados por meio de uma placa de aquecimento da marca MQAPF-302 (Microquímica). As medidas foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Bioenergia e Síntese Orgânica (LPBS) do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), em João Pessoa.

5.2.3.2 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de ^1H -RMN foram obtidos em um Agilent 300 VNMRS (300 MHz). Dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d^6) foi usado como solvente, e tetrametilsilano (TMS) como referência interna. O deslocamento químico (δ) foi medido em partes por milhão (ppm), e a constante de acoplamento (J) em hertz (Hz). A multiplicidade do sinal foi indicada como s (singlete), d (dublete) e t (triplete). As medidas foram realizadas no Laboratório de Química Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), em Recife.

5.2.3.3 Espectrometria de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção linear foram obtidos em um espectrofotômetro Agilent modelo Cary 5000 UV-Vis-NIR. As medidas foram realizadas no Laboratório de Química do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), em Recife.

5.2.3.4 Espectrometria vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro FTIR Shimadzu modelo IR Prestige-21, onde a amostra é posicionada em uma pastilha de KBr (brometo de potássio), que permite a passagem da luz infravermelha. As medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), em João Pessoa.

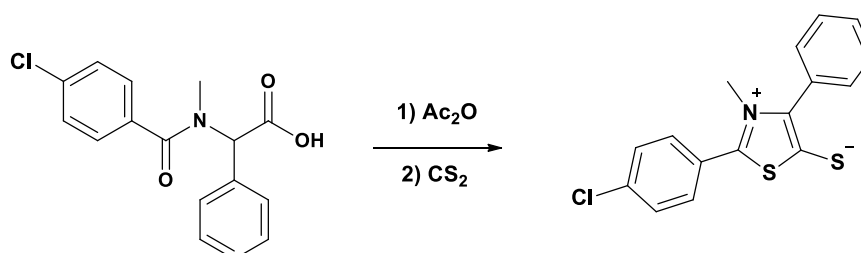
5.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MESOIÔNICOS DO GRUPO 1,3-TIAZÓLIO-5-TIOLATO: RESULTADOS

Nas seções abaixo, segue a descrição detalhada da metodologia usada na síntese de compostos mesoiônicos do grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato, conforme a sequência sintética mostrada no Esquema 3. Esses compostos foram caracterizados por medidas de ponto de fusão e pelas técnicas espectroscópicas de FITR e ^1H -RMN. Os resultados obtidos foram comparados com a literatura (ATHAYDE-FILHO *et al.*, 2002; LIRA *et al.*, 2002; MORAIS *et al.*, 2010).

Os espectros de ^1H -RMN dos compostos mesoiônicos estudados indicam que três átomos de hidrogênio ($\text{CH}_3\text{-N}$) tiveram deslocamentos químicos como singlete na faixa de $\delta = 3,58\text{-}3,59$ ppm (Figs. 35, 38 e 41, Apêndice A) (ATHAYDE-FILHO *et al.*, 2002; LIRA *et al.*, 2002; MORAIS *et al.*, 2010). Os átomos de hidrogênio do anel benzênico anexado apresentaram deslocamento químico (δ) entre 7,08 e 7,78 ppm. No espectro de ^1H -RMN do MIC-2 (Fig. 38), o grupo metil foi caracterizado por um singlete em $\delta = 2,37$ ppm, para os três hidrogênios primários (LIRA *et al.*, 2002). Nos espectros de ^1H -RMN do MIC-3 (Fig. 41), o grupo metoxi foi caracterizado por um singlete em $\delta = 3,83$ ppm (MORAIS *et al.*, 2010). Nos espectros de FTIR, a principal característica é a banda de absorção CS em $1280\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$ (Figs. 37, 40 e 42) (ATHAYDE-FILHO *et al.*, 2002; LIRA *et al.*, 2002; MORAIS *et al.*, 2010). Para todos os compostos, a deformação axial das ligações $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$ nos anéis mesoiônicos e aromáticos corresponde às bandas em $1481\text{-}1602\text{ cm}^{-1}$. Para o MIC-3, observa-se estiramento assimétrico do COC em 1294 cm^{-1} e estiramento simétrico do COC em 1022 cm^{-1} (Fig. 42) (MORAIS *et al.*, 2010).

5.3.1 Síntese do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-4-fenil-3-metil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MIC-1)

Esquema 4



Fonte: O autor (2023).

Inicialmente, dissolvemos 8,23 mmoles de N-(4-clorobenzoil)-N-metil-C-fenilglicina (3) em anidrido acético (10 mL), e a solução obtida ficou sob aquecimento a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 15

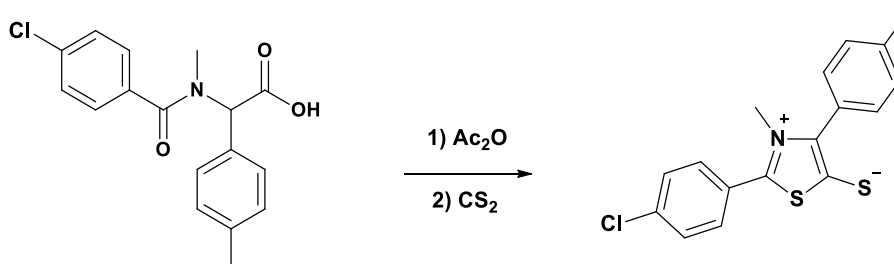
min. Após o resfriamento da solução, adicionamos dissulfeto de carbono (10 mL), resultando em uma solução de coloração avermelhada, que foi posta sob refluxo a 65 °C por uma hora. A mistura reacional ficou em repouso por 48 horas e, posteriormente, foi levada ao rotaevaporador para retirada do excesso de CS₂. Em seguida, adicionamos água/metanol (1:1 em volume), e o precipitado formado foi filtrado e seco ao ar. Após 24 h, o MIC obtido (em forma de agulha) foi, então, recristalizado em etanol. Como produto final, foram obtidos 1,59 g de cristais de coloração avermelhada, com rendimento de 61,2% após a recristalização. Dados: MM = 317,86 g/mol (Esquema 4). A amostra em pó obtida foi mantida no escuro por vários meses, à temperatura ambiente (~ 25°C), sem degradação.

5.3.1.1 Caracterização

- (i) Ponto de fusão: 179-181 °C;
- (ii) FTIR (KBr, cm⁻¹): 3041, 3007 (C_{Ar}-H); 2991, 2972 (C-H); 1587, 1483 (C=N and C_{Ar}), 1290 (C-S⁻); 1093 (C_{Ar}-Cl); 831 (C_{Ar}-H) (Fig. 37, pág. 87);
- (iii) ¹H-RMN (DMSO-*d*₆, 300 MHz, ppm): 3.59 (s, 3H, CH₃); 7.44 (t, 1H, *J* = 7.2 Hz, C-H_{Ar}); 7.52 (t, 2H, *J* = 7.3 Hz, C-H_{Ar}); 7.62 (d, 2H, *J* = 7.1 Hz, C-H_{Ar}); 7.70 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz, C-H_{Ar}); 7.78 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz, C-H_{Ar}) (Fig. 35, pág. 86).

5.3.2 Síntese do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MIC-2)

Esquema 5



Fonte: O autor (2023).

Inicialmente, dissolvemos 8,23 mmoles de N-(4-clorobenzoil)-N-metil-C-4-metilfenilglicina (3) em anidrido acético (10 mL), e a solução obtida ficou sob aquecimento a 55 °C por 15 min. Após o resfriamento da solução, adicionamos dissulfeto de carbono (10 mL), resultando em uma solução de coloração avermelhada, que foi posta sob refluxo a 65 °C por uma hora. A mistura reacional ficou em repouso por 48 horas e, posteriormente, foi

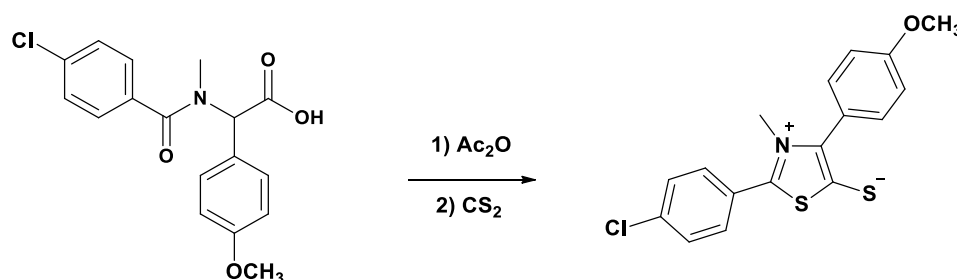
levada ao rotaevaporador para retirada do excesso de CS₂. Em seguida, adicionamos água/metanol (1:1 em volume), e o precipitado formado foi filtrado e seco ao ar. Após 24 h, o MIC obtido (em forma de agulha) foi, então, recristalizado em etanol. Como produto final, foram obtidos 1,38 g de cristais de coloração avermelhada, com rendimento de 51,0% após a recristalização. Dados: MM = 331,88 g/mol (Esquema 5). A amostra em pó obtida foi mantida no escuro por vários meses, à temperatura ambiente (~ 25°C), sem degradação.

5.3.2.1 Caracterização

- (i) Ponto de fusão: 188-190°C;
- (ii) FTIR (KBr, cm⁻¹): 3041, 3007 (C_{Ar}-H); 2991, 2972 (C-H); 1587, 1483 (C=N and C_{Ar}); 1290 (C-S⁻); 1093 (C_{Ar}-Cl); 831 (C_{Ar}-H) (Fig. 40, pág. 88);
- (iii) ¹H-RMN (DMSO-*d*₆, 300 MHz, ppm): 2.37 (s, 3H, CH₃); 3.58 (s, 3H, CH₃); 7.32 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, C-H_{Ar}); 7.49 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz, C-H_{Ar}); 7.69 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz, C-H_{Ar}); 7.77 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz, C-H_{Ar}) (Fig. 38, pág. 87).

5.3.3 Síntese do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MIC-3)

Esquema 6



Fonte: O autor (2023).

Inicialmente, dissolvemos 8,23 mmoles de N-(4-clorobenzoil)-N-metil-C-4-metóxfenilglicina (3) em anidrido acético (10 mL), e a solução obtida ficou sob aquecimento a 55 °C por 15 min. Após o resfriamento da solução, adicionamos dissulfeto de carbono (10 mL), resultando em uma solução de coloração avermelhada, que foi posta sob refluxo a 65 °C por uma hora. A mistura reacional ficou em repouso por 48 horas e, posteriormente, foi levada ao rotaevaporador para retirada do excesso de CS₂. Em seguida, adicionamos água/metanol (1:1 em volume), e o precipitado formado foi filtrado e seco ao ar. Após 24 h, o MIC obtido (em forma de agulha) foi, então, recristalizado em DMSO. Como produto final,

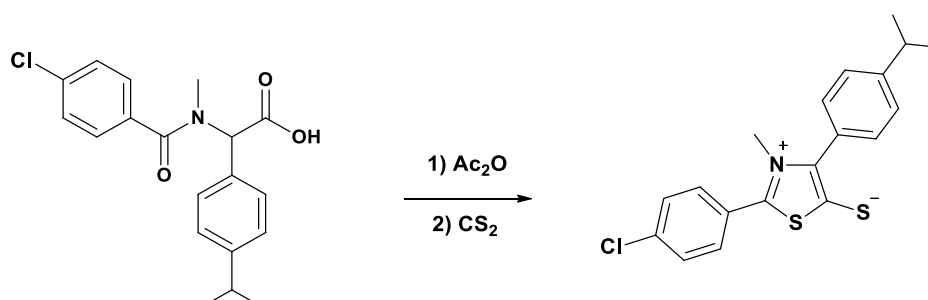
foram obtidos 1,66 g de cristais de coloração avermelhada, com rendimento de 60,0% após a recristalização. Dados: MM = 347,88 g/mol (Esquema 6). A amostra em pó obtida foi mantida no escuro por vários meses, à temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), sem degradação.

5.3.3.1 Caracterização

- (i) Ponto de fusão: $214\text{--}216^{\circ}\text{C}$;
- (ii) FTIR (KBr, cm^{-1}): 3043, 3007 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 2989, 2851 (C-H); 1602, 1514, 1481 ($\text{C}=\text{N}$ and C_{Ar}); 1280 (C-S⁻); 1091 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Cl}$); 831 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$) (Fig. 42, pág. 89);
- (iii) ^1H -RMN (DMSO- d_6 , 300 MHz, ppm): 3.58 (s, 3H, CH_3); 3.83 (s, 3H, OCH_3); 7.08 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, C-H_{Ar}); 7.53 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz, C-H_{Ar}); 7.69 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz, C-H_{Ar}); 7.77 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz, C-H_{Ar}) (Fig. 41, pág. 87).

5.3.4 Síntese do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-isopropilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MIC-4)

Esquema 7



Fonte: O autor (2023).

Inicialmente, dissolvemos 3,00 mmoles de N-(4-clorobenzoil)-N-metil-C-4-isopropilfenilglicina (3) em anidrido acético (10 mL), e a solução obtida ficou sob aquecimento a 55°C por 15 min. Após o resfriamento da solução, adicionamos dissulfeto de carbono (10 mL), resultando em uma solução de coloração avermelhada, que foi posta sob refluxo a 65°C por uma hora. A mistura reacional ficou em repouso por 48 horas e, posteriormente, foi levada ao rotaevaporador para retirada do excesso de CS_2 . Em seguida, adicionamos água/metanol (1:1 em volume), e o precipitado formado foi filtrado e seco ao ar. Após 24 h, o MIC obtido (em forma de agulha) foi, então, recristalizado em etanol. Como produto final, foram obtidos 0,622 g de cristais de coloração avermelhada, com rendimento de 60,0% após a recristalização. Dados: MM = 359,94 g/mol (Esquema 7). A amostra em pó

obtida foi mantida no escuro por vários meses, à temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), sem degradação.

5.3.4.1 Caracterização

Este composto foi sintetizado, e os resultados de sua caracterização por RMN são mostrados nas figuras 43 e 44 do Apêndice. Soluções de MIC-4 dissolvido em DMSO são utilizadas em um trabalho (em andamento) onde investigamos as propriedades luminescentes de mesoiônicos do grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato. Em trabalho posterior, deveremos medir suas propriedades ópticas NL.

6. CARACTERIZAÇÕES DE MESOIÔNICOS DO GRUPO 1,3-TIAZÓLIO-5-TIOLATO E LIMITES FUNDAMENTAIS: RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NL DE MESOIÔNICOS

O desenvolvimento recente de materiais ópticos não lineares busca, de modo geral, sistemas com propriedades ópticas de segunda e terceira ordem aprimoradas, visando seu uso em dispositivos optoeletrônicos (DALTON *et al.*, 2010; SURESH E ARIVUOLI, 2012; MATHEW *et al.*, 2019), limitadores totalmente ópticos (PAWLICKI *et al.*, 2009), espectroscopia em THz (DOU *et al.*, 2015), entre outras aplicações. Nesse contexto, importantes trabalhos voltados à exploração de novas moléculas orgânicas têm sido publicados, com atenção voltada, principalmente, para moléculas com grandes coeficientes ópticos não lineares, tempos de resposta rápidos, síntese direta e processabilidade. Em particular, moléculas com sistemas eletrônicos do tipo *push-pull*, que dão origem à deslocalização de elétrons π , apresentam grandes hiperpolarizabilidades ópticas e resposta rápida à excitação não ressonante (COE *et al.*, 2006; SYLLA *et al.*, 2006; CASTRO *et al.*, 2016; ABEGÃO *et al.*, 2016).

Conforme vimos na seção 5.1, os compostos mesoiônicos (MICs) pertencem a uma classe de materiais que possui um grande potencial para a óptica NL orgânica, como proposto há mais de duas décadas (MOURA *et al.*, 1996; DE OLIVEIRA *et al.*, 1996; LIRA *et al.*, 2010; CANTILLO *et al.*, 2010; CANTILLO *et al.*, 2014) e experimentalmente demonstrado (RAKOV *et al.*, 2000; RAKOV *et al.*, 2001; BOSCO *et al.*, 2007).

Em estudos teóricos, o potencial dos MICs para a Óptica NL foi considerado com base em seus altos valores de hiperpolarizabilidade, na estabilidade físico-química e na possibilidade de melhorar sua resposta óptica através da manipulação de sua estrutura química (MOURA *et al.*, 1996; DE OLIVEIRA *et al.*, 1996; LIRA *et al.*, 2010; CANTILLO *et al.*, 2010; CANTILLO *et al.*, 2014). Esses estudos revelaram que certos MICs apresentam, nas regiões do visível e infravermelho próximo, resposta óptica NL de terceira ordem relativamente alta, que foi verificada em experimentos com lasers pulsados operando em vários regimes temporais. Dentre os resultados experimentais, seções de choque de absorção de dois fótons (2PA), no intervalo de 10^{-21} a 10^{-19} cm⁴/GW, foram medidas em 1064, 604 e 570 nm, usando pulsos de 10 ns (RAKOV *et al.*, 2000); absorção saturada reversa (RSA) e fluorescência anti-Stokes foram observadas por excitação das amostras com pulsos de 80 ps em 532 nm (RAKOV *et al.*, 2001); efeitos térmicos e processos nucleares não instantâneos

foram investigados por excitação de soluções de MICs em DMSO e em metanol; com o uso de pulsos de 100 fs em 800 nm, e taxa de repetição de 76 MHz, processos nucleares tiveram sua contribuição estimada em aproximadamente 20% da não linearidade total (BOSCO *et al.*, 2007). Em outro trabalho, a absorção NL de MICs foi investigada usando pulsos de laser no regime de nanossegundos, com comprimentos de onda em 570, 605 e 618 nm, e grandes seções de choque de absorção NL ($\sigma_{NL} \approx 10^{-45} \text{ cm}^4 \text{ s/fóton}$) foram obtidas devido à introdução de grupos aceitadores $\text{p-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ e grupos doadores de elétrons $\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ ou $\text{p-CH(CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4$ na molécula (PILLA *et al.*, 2006). Os grandes valores de seção de choque, a síntese relativamente simples e a estabilidade físico-química desses compostos os tornam candidatos promissores no campo da fotônica.

Neste trabalho, sintetizamos, caracterizamos e medimos as não linearidades de segunda e de terceira ordem de mesoiônicos do grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato. Neste capítulo, apresentamos o estudo das propriedades ópticas de segunda ordem (hiperpolarizabilidade de primeira ordem) dos compostos 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-fenil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MIC-1), 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MIC-2) e 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metoxifenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MIC-3) e, em seguida, o estudo das propriedades ópticas de terceira ordem do MIC-2. Na medição da hiperpolarizabilidade de primeira ordem, utilizamos a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh (HRS) em regime de nanossegundos (ns); e nas medições de refração e absorção de terceira ordem, a técnica de Z-scan em regimes de picossegundos (ps) e femtossegundos (fs). Os ajustes numéricos das curvas de Z-scan, realizados em colaboração com o Prof. Albert Reyna (UFRPE), foram obtidos aplicando o método *Fast Fourier BPM* (de *fast Fourier beam propagation method*). Os experimentos foram realizados utilizando soluções dos mesoiônicos em DMSO à temperatura ambiente. Após o estudo das propriedades ópticas, discutimos os limites fundamentais para os valores da primeira hiperpolarizabilidade fora de ressonância, e normalizamos, tendo por base estudos de limites fundamentais, a seção de choque 2PA das moléculas de mesoiônico estudadas.

6.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA NL

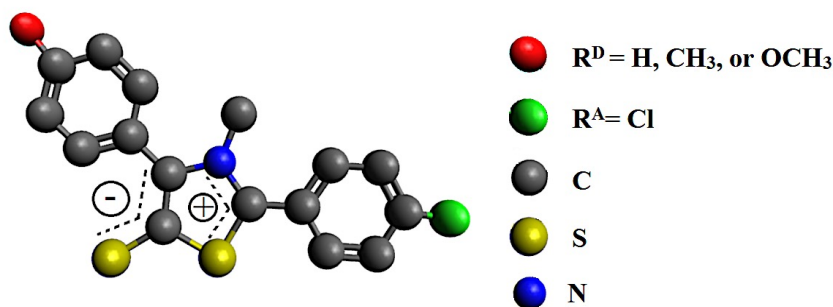
6.2.1 HRS em compostos mesoiônicos

Nesta seção, apresentamos o estudo da não linearidade de segunda ordem de mesoiônicos pertencentes ao grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato (Fig. 22). Usando a técnica de HRS,

a análise da geração de segundo harmônico incoerente foi empregada para determinar a magnitude de $\beta(2\omega)$ por molécula de MIC dissolvida em DMSO, conforme o aparato descrito na Fig. 13. Os mesoiônicos utilizados foram MIC-1, MIC-2 e MIC-3. As concentrações (em moléculas/cm³ em DMSO) usadas foram de $1,80 \times 10^{19}$ (MIC-1), $1,96 \times 10^{19}$ (MIC-2) e $1,58 \times 10^{19}$ (MIC-3).

A para-nitroanilina (p-NA) dissolvida em metanol foi usada como padrão de referência, a partir da aplicação do método da referência interna, com concentrações variando de $1,3 \times 10^{18}$ a $1,0 \times 10^{19}$ moléculas/cm³.

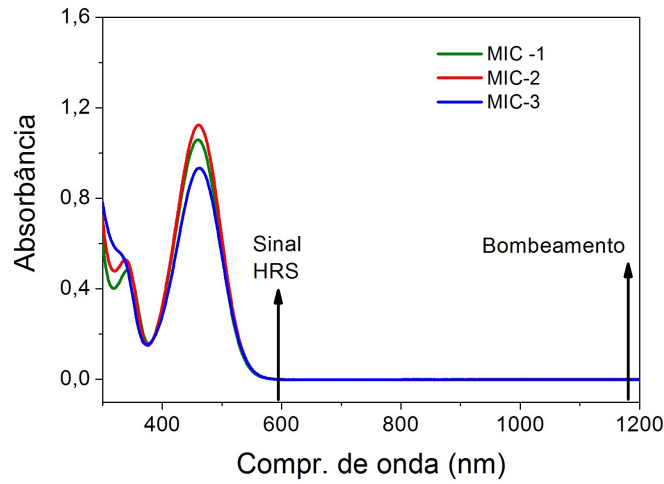
Figura 22 - Estrutura dos mesoiônicos estudados: MIC-1 ($R^D = H$; $R^A = Cl$), MIC-2 ($R^D = CH_3$; $R^A = Cl$) e MIC-3 ($R^D = OCH_3$; $R^A = Cl$), onde R^A é o grupo aceitador de elétrons e R^D é o grupo doador de elétrons. Os átomos de hidrogênio não são indicados na figura.



Fonte: O autor (2023).

A Fig. 23 mostra os espectros de absorção linear dos mesoiônicos no intervalo de 280 a 1200 nm. Devido a processos de transferência de carga intramolecular, observa-se bandas de absorção no intervalo de 370 a 550 nm (sendo a banda de absorção mais forte centrada em ≈ 461 nm). Observa-se, também, uma janela de transmissão para comprimentos de onda maiores que 550 nm. As setas nesta figura indicam os comprimentos de onda do laser de excitação (1180 nm) e do sinal HRS (590 nm). O comprimento de onda do laser foi escolhido de modo a evitar absorção de dois fótons, o que originaria uma luminescência sobreposta ao sinal de HRS. As amostras foram inseridas em uma cubeta de 2 mm.

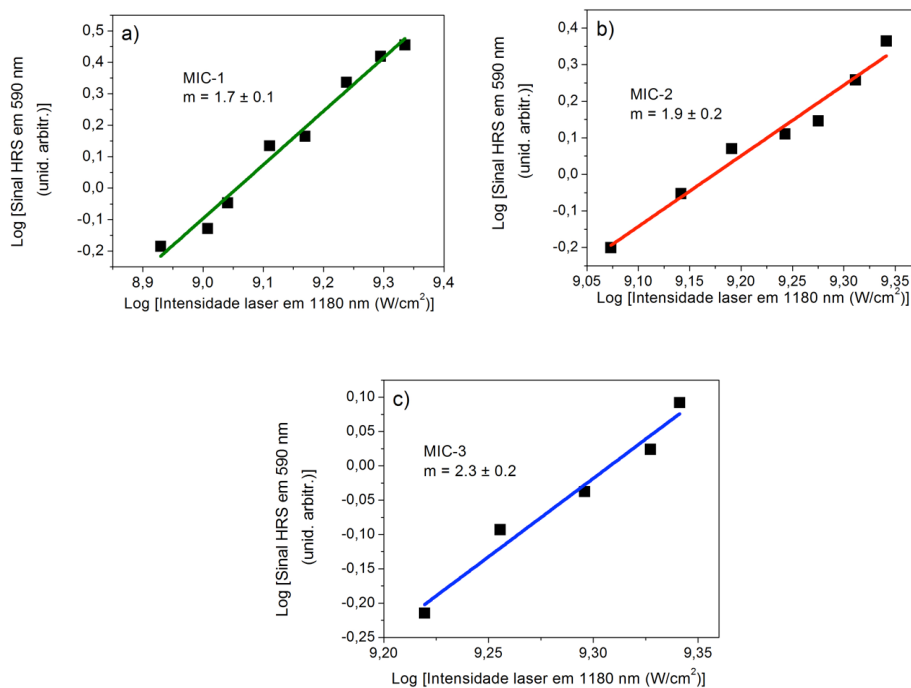
Figura 23 - Espectros de absorbância das amostras de MIC com concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$.



Fonte: O autor (2023).

A Fig. 24 mostra os gráficos do sinal de HRS, $I(2\omega)$, versus a intensidade do laser incidente (de excitação), $I(\omega)$. A intensidade de pico máxima do laser foi estimada em $\approx 2 \text{ GW/cm}^2$. A dependência quadrática de $I(2\omega)$ com a intensidade do laser foi verificada para todas as amostras, conforme previsto pela equação (56).

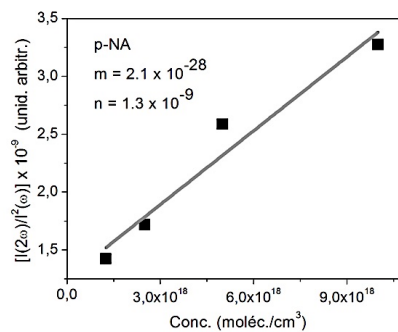
Figura 24 - Gráficos do sinal de HRS versus a intensidade do laser para (a) MIC-1, (b) MIC-2 e (c) MIC-3; m representa a inclinação das linhas retas.



Fonte: O autor (2023).

Experimentos de HRS em p-NA, com concentrações no intervalo de $(1,3 - 10) \times 10^{18}$ moléculas/cm³ em metanol, foram realizados visando a calibração da configuração experimental (Fig. 25). Assim, conforme previsto pela equação (59), encontramos $\langle \beta_{p-NA} \rangle$: 34×10^{-34} esu, em concordância com a literatura (CLAYS E PERSOONS, 1991), e considerando a pequena dispersão cromática originada da alteração do comprimento de onda de excitação de 1064 para 1180 nm.

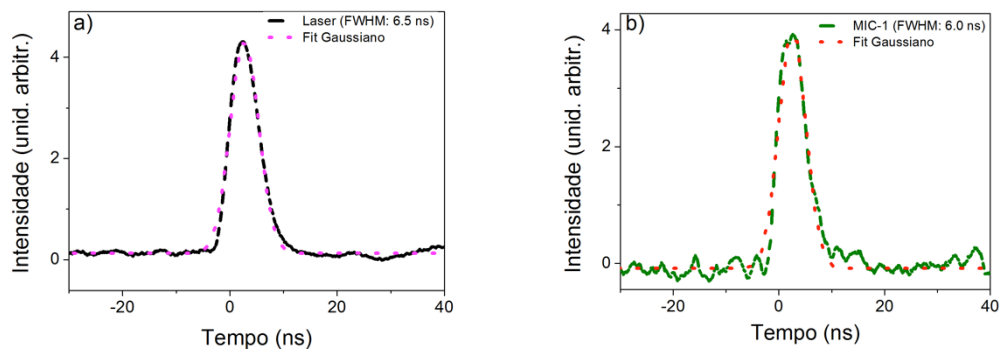
Figura 25 - Gráfico do sinal de HRS versus a concentração de p-NA em metanol; m representa a inclinação e n o coeficiente linear da reta.

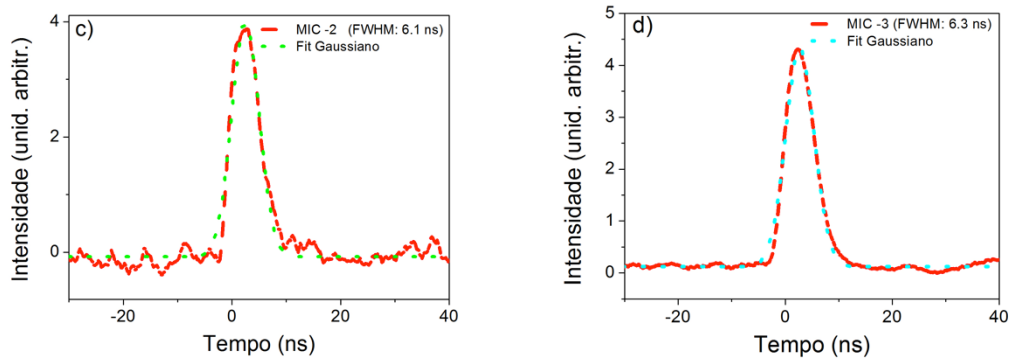


Fonte: O autor (2023).

A Fig. 26 mostra o perfil temporal dos pulsos de excitação e de $I(2\omega)$ para todas as amostras. Essas medições foram realizadas com a intensidade de pico do laser em torno de 15 GW/cm². Conforme pode-se observar, os sinais de HRS seguem o perfil temporal do pulso de excitação e, portanto, os resultados corroboram que o sinal de HRS não está contaminado por luminescência espúria (de longa duração) irradiada das amostras.

Figura 26 - Perfis temporais de disparo único do pulso do laser incidente e dos sinais de HRS. As durações do pulso e sinais, determinadas por ajuste de curva gaussiana, foram: (a) 6,5 ns, pulso do laser; (b) 6,0 ns, MIC-1; (c) 6,1 ns, MIC-2; e (d) 6,3 ns, MIC-3. Foram observadas flutuações de cerca de 10% na duração do pulso.





Fonte: O autor (2023).

Conforme a equação (61), os valores de $\langle \beta(2\omega) \rangle$ foram determinados usando o método da referência externa (MRE). Portanto, a partir dos experimentos com as soluções de MIC, combinados com o experimento de calibração realizado com p-NA dissolvida em metanol, determinamos os valores de $\langle \beta(2\omega) \rangle$: $30,2(\pm 4,5) \times 10^{-30}$ esu (MIC-1); $26,4(\pm 4,0) \times 10^{-30}$ esu (MIC-2); e $31,7(\pm 4,7) \times 10^{-30}$ esu (MIC-3), onde os termos entre parênteses representam as respectivas incertezas. As polarizabilidades de metanol e DMSO utilizadas nos cálculos foram de $0,69 \times 10^{-30}$ esu e $0,30 \times 10^{-30}$ esu, respectivamente (CLAYS *et al.*, 1998).

Os resultados apresentados podem ser analisados usando a aproximação do modelo de dois níveis (CHEMLA, 1987; MARDER *et al.*, 1991). Portanto, considerando que a transferência de carga ocorre em uma direção preferencial dentro da molécula, a primeira hiperpolarizabilidade é representada por:

$$\langle \beta(2\omega) \rangle = \left[\frac{\omega_{eg}^4}{\left(\omega_{eg}^2 - 4\omega^2 \right) - \left(\omega_{eg}^2 - \omega^2 \right)} \right] \beta(0), \quad (71)$$

onde ω_{eg} é a frequência correspondente ao pico da banda de absorção linear UV-azul, e $\beta(0)$ é a primeira hiperpolarizabilidade estática.

A partir dos resultados experimentais para $\langle \beta(2\omega) \rangle$, obtivemos $\beta(0)$: $10,1(\pm 1,5) \times 10^{-30}$ esu (MIC-1); $8,70(\pm 1,3) \times 10^{-30}$ esu (MIC-2); $10,4(\pm 1,6) \times 10^{-30}$ esu (MIC-3) (BARBOSA-SILVA *et al.*, 2019). Cálculos teóricos de $\beta(0)$ para os três MICs estudados nesta tese foram realizados empregando o método semi-empírico Hartree-Fock dependente do tempo (AM1-TDHF) (LIRA *et al.*, 2010). Os resultados obtidos foram $24,81 \times 10^{-30}$ esu,

$27,73 \times 10^{-30} \text{esu}$ e $30,82 \times 10^{-30} \text{esu}$ para MIC-1, MIC-2 e MIC-3, respectivamente. Em fase líquida, as interações entre as moléculas mesoiônicas, os movimentos iônicos e a influência do solvente induzem à mudança e ao alargamento dos níveis, conforme demonstrado por RAKOV *et al.* (2000). Nesses cálculos, Lira *et al.* consideraram moléculas isoladas e não levaram em consideração as interações MIC-solvente. No entanto, observe que esses resultados estão em boa concordância com as hiperpolarizabilidades $\beta(0)$ experimentais obtidas neste trabalho.

Vale destacar que as experiências de HRS descritas acima foram realizadas com intensidades de excitação menores que o limiar de degradação das amostras, que foi monitorado a partir da repetição dessas medidas e por meio da comparação dos espectros de absorção UV-Vis antes e após à irradiação com laser.

6.2.2 Limites fundamentais para valores de primeira hiperpolarizabilidade

Conforme a seção 3.2, é crucial ter estimativas de limites superiores (indicadores de mérito), como o da hiperpolarizabilidade molecular de primeira ordem não ressonante, que pode ser reescrita como:

$$\beta_0^{max} = \sqrt[4]{3} \left(\frac{e\hbar}{\sqrt{m}} \right)^3 N_e^{3/2} \frac{\lambda_{10}^{7/2}}{(hc)^{7/2}} = 1,789 \cdot 10^{-8} \cdot N_e^{3/2} (\lambda_{10} [nm])^{7/2} \cdot 10^{-30} \text{esu} \quad (72)$$

Em conjunto com um valor experimental para a hiperpolarizabilidade de primeira ordem no limite estático, $\beta(0)$, esse limite superior (limite fundamental) pode ser usado para calcular a hiperpolarizabilidade de primeira ordem intrínseca $\beta_{int} = \beta(0) / \beta_0^{max}$. Na Tabela 3, são mostrados os indicadores de mérito para as moléculas de MIC-1, MIC-2 e MIC-3. A hiperpolarizabilidade intrínseca quantifica a eficiência óptica dos MICs; como se trata de uma medida invariante de escala, pode ser usada na comparação com outras moléculas.

Tabela 3 - Parâmetros usados no modelo de três níveis para ajustar as curvas experimentais de Z-scan.

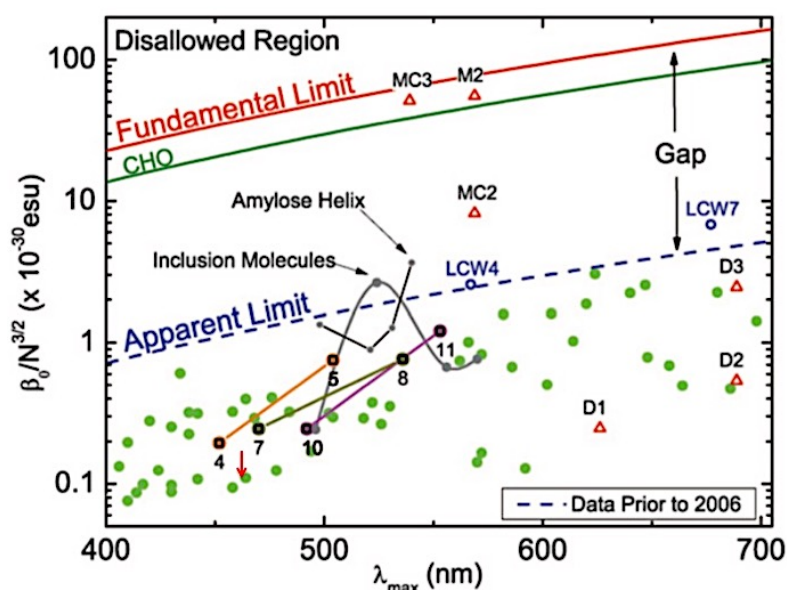
Mesoiônico	$\beta(0)(\times 10^{-30}) \text{esu}$	$\lambda_{10} (nm)$	N_e	$\beta_0^{max} (\times 10^{-27}) \text{esu}$	$\beta_{int} (\times 10^{-3}) \text{esu}$
MIC-1	10,1($\pm 1,5$)	461	20	5,42	1,86($\pm 0,28$)
MIC-2	8,70($\pm 1,3$)	461	20	5,42	1,60($\pm 0,24$)
MIC-3	10,4($\pm 1,6$)	461	20	5,42	1,92($\pm 0,29$)

Fonte: O autor (2023).

A curva superior na Fig. 27 mostra o limite fundamental e os pontos verdes mostram as melhores moléculas da literatura antes de 2003 (KUZYK, 2009). A curva tracejada é um guia para o olho das melhores moléculas que estão por um fator em torno de 30 abaixo do limite fundamental. Neste caso, todos os valores de hiperpolarizabilidade no limite estático são divididos pelo número de elétrons deslocalizados elevado a 3/2, conforme a equação (72).

A Fig. 27 fornece uma ferramenta útil para identificar moléculas eficientes opticamente. O cálculo do limite fundamental é independente dos detalhes da molécula e o resultado depende apenas da diferença de energia entre o primeiro estado excitado e o fundamental, e do número de elétrons π no sistema. Neste gráfico, a distância de um ponto ao limite fundamental é o indicador de mérito de uma molécula. A maioria das moléculas estudadas nas primeiras três décadas desde o advento da Óptica NL orgânica situam-se abaixo do limite aparente (linha tracejada).

Figura 27 - Resumo das hiperpolarizabilidades medidas de uma ampla gama de sistemas moleculares. A curva superior representa o limite fundamental. A seta vermelha aponta para a posição dos mesoiônicos estudados neste trabalho, conforme dados da Tabela 3.



Fonte: Adaptado de Kuzyk (2009).

Kuzyk (2009) destaca que D1, D2 e D3 (Fig. 27) foram apontadas como boas moléculas para uso em moduladores eletro-ópticos. No entanto, o gráfico na Fig. 27 mostra que a melhor molécula da série (D1, D2 e D3) ainda está abaixo do limite aparente, de modo que sua hiperpolarizabilidade intrínseca cai mais de um fator de 30 abaixo do limite fundamental. Este é um exemplo onde a medição da hiperpolarizabilidade de forma isolada, embora útil para determinar a adequação de um material para uma aplicação, não revela as

propriedades fundamentais de uma molécula. As moléculas de MIC-1, MIC-2 e MIC-3, pertencentes ao grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato, estão indicadas por uma seta vermelha. Observe que, em relação a algumas moléculas abaixo do limite aparente, essas moléculas têm performance superior, com $\beta_0 / N^{3/2} \cong 0,1 \times 10^{-30}$ (conforme parâmetros descritos na Tabela 3); ou seja, pode-se considerar que a série de MICs tem uma boa resposta óptica NL decorrente da aplicação eficiente de um pequeno número de elétrons deslocalizados. Moléculas indicadas acima do limite aparente representam um afastamento do paradigma comum (KUZYK, 2009).

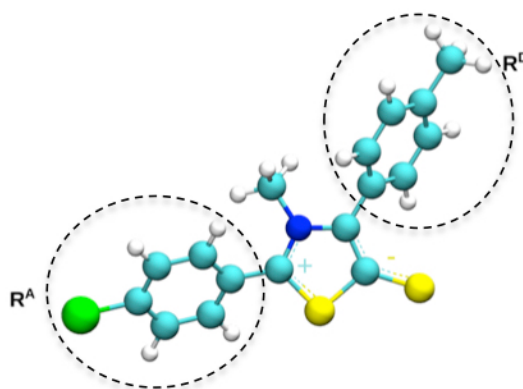
6.2.3 Z-scan em compostos mesoiônicos

Nesta seção, apresentamos os resultados do estudo da não linearidade óptica de terceira ordem, em diferentes regimes temporais e espectrais, de um mesoiônico (MIC-2) pertencente ao grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato (Fig. 28). Dentre as moléculas investigadas, MIC-3 tem o melhor grupo doador (OCH_3), mas, dissolve somente em DMSO. Como temos a perspectiva de realizar um estudo solvatocrômico, optamos por estudar as propriedades ópticas NL do MIC-2. Os experimentos foram realizados usando a técnica de Z-scan com duas fontes de luz pulsadas: o segundo harmônico (532 nm) de um laser Nd-YAG *mode-locked* e *Q-switched* (80 ps, 10 Hz) e um laser Ti:safira (100 fs, 1 kHz) operando em 800 nm, conforme o aparato descrito na Fig. 17. A observação e a caracterização da refração NL, 2PA, 3PA e ESA do composto mesoiônico dissolvido em DMSO, em diferentes concentrações, são apresentadas e discutidas com base na redistribuição da população em um modelo de três níveis de energia que permite determinar os parâmetros que caracterizam a resposta NL.

Resposta óptica NL de MIC-2 no regime de picossegundos (a 532 nm)

Em regime de ps, a técnica de Z-scan foi utilizada para medir o coeficiente de absorção NL e o índice de refração NL de amostras de MIC-2, que foram dissolvidas em DMSO em várias concentrações e inseridas em uma cubeta de quartzo com espessura igual a 1 mm. Uma transição de 2PA (ou ESA) para absorção saturada (SA) foi observada, indicando que as seções de choque associadas às transições singleto-singleto conectando estados excitados são maiores do que as seções de choque de absorção de um fóton para a transição a partir do estado fundamental.

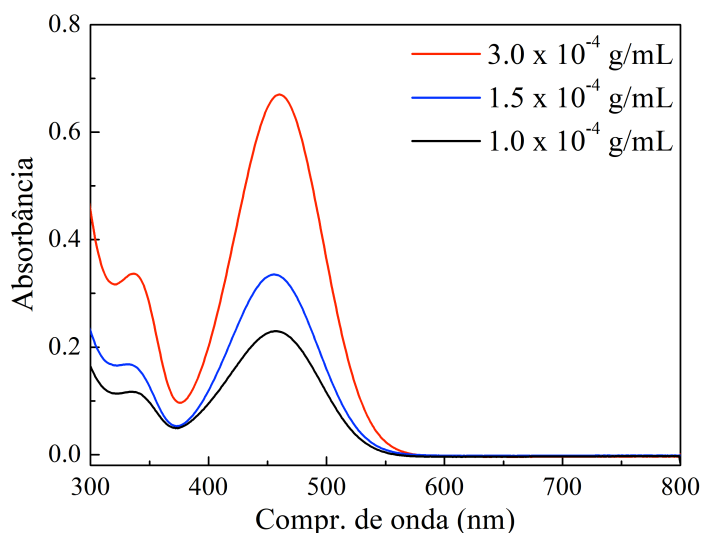
Figura 28 - Estrutura do MIC-2 ($\text{R}^{\text{D}} = \text{CH}_3$; $\text{R}^{\text{A}} = \text{Cl}$), where R^{A} (grupo aceitador de elétrons) e R^{D} (grupo doador de elétrons) são destacados por linhas pontilhadas.. Esquema de cores: azul ciano: C; branco: H; azul: N; amarelo: S; verde: Cl.



Fonte: O autor (2023).

A Fig. 29 mostra o espectro de absorvância (de 300 a 800 nm) de MIC-2 dissolvido em DMSO. A forte banda de absorção, centrada em ≈ 461 nm, deve-se a processos de transferência de carga intramolecular. Uma janela de transmissão bem definida é observada para comprimentos de onda maiores que 550 nm. Amostras com seção de choque de absorção de $\sigma_g = 2,97 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, em 532 nm, e concentrações de $3,0 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$ ($5,4 \times 10^{17}$ moléculas/mL), $1,5 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$ ($2,7 \times 10^{17}$ moléculas/mL) e $1,0 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$ ($1,8 \times 10^{17}$ moléculas/mL) foram usadas nos experimentos de Z-scan.

Figura 29 - Espectros de absorção de amostras de MIC-2 com diferentes concentrações.



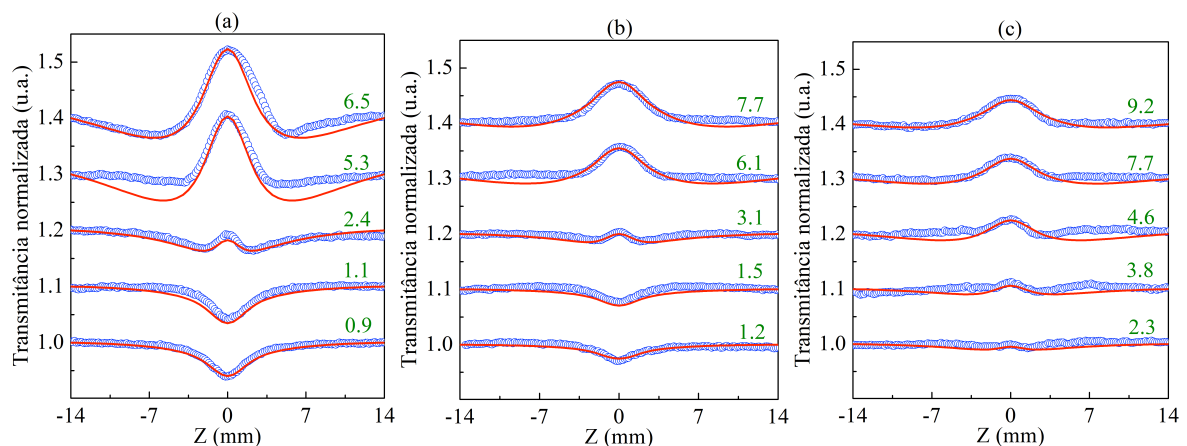
Fonte: O autor (2023).

Em um típico experimento de Z-scan, os efeitos de absorção NL produzem um vale na região de maior intensidade (em torno de $z = 0$), devido à diminuição da transmitância com o aumento da intensidade do laser. Este comportamento geralmente ocorre devido à absorção multifotônica ou absorção de estado excitado (ESA), quando o espalhamento não linear é

desprezível (SHEIK-BAHAE *et al.*, 1990). Ao contrário, se os efeitos de absorção diminuem com o aumento da intensidade do laser, um aumento na transmitância em $z = 0$ é observado, mostrando um pico na curva de absorção, comumente atribuído a processos de absorção saturada (CASSANO *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2019).

A Fig. 30 mostra a evolução dos perfis OA Z-scan com a intensidade de laser, para MICs com concentrações de $1,0 \times 10^{-4}$, $1,5 \times 10^{-4}$ e $3,0 \times 10^{-4}$ g/mL. Como o comprimento de onda do feixe de excitação (532 nm) está próximo da borda de absorção linear, baixas concentrações foram usadas para garantir transmitâncias maiores que 85% e otimizar a detecção dos sinais de Z-scan. Para a amostra de concentração mais alta, as figuras 30a e 30b mostram que, nas intensidades mais baixas, o processo de 2PA domina o comportamento dissipativo NL da amostra, conforme observado em vários trabalhos anteriores (RAKOV *et al.*, 2000; PILLA *et al.*, 2006; RUMI E PERRY, 2010). Neste regime de intensidade, as curvas de transmitância normalizadas podem ser ajustadas pela equação (69). No entanto, para as intensidades mais altas, esta equação não descreve bem os resultados das medidas do OA Z-scan. A razão para isso é que a absorção NL do MIC deixa de ter a característica de uma absorção multifotônica para tornar-se um processo de absorção saturada quando a intensidade do laser é aumentada., conforme mostra a Fig. 30.

Figura 30 - Curvas OA Z-scan para amostras com concentrações de (a) $3,0 \times 10^{-4}$ g/mL, (b) $1,5 \times 10^{-4}$ g/mL e (c) $1,0 \times 10^{-4}$ g/mL. Os números acima das curvas representam a intensidade de pico de incidência em GW/cm^2 . As linhas sólidas foram obtidas pelo método *Fast Fourier BPM*, baseado no modelo de três níveis de energia, usando os parâmetros da Tabela 4.

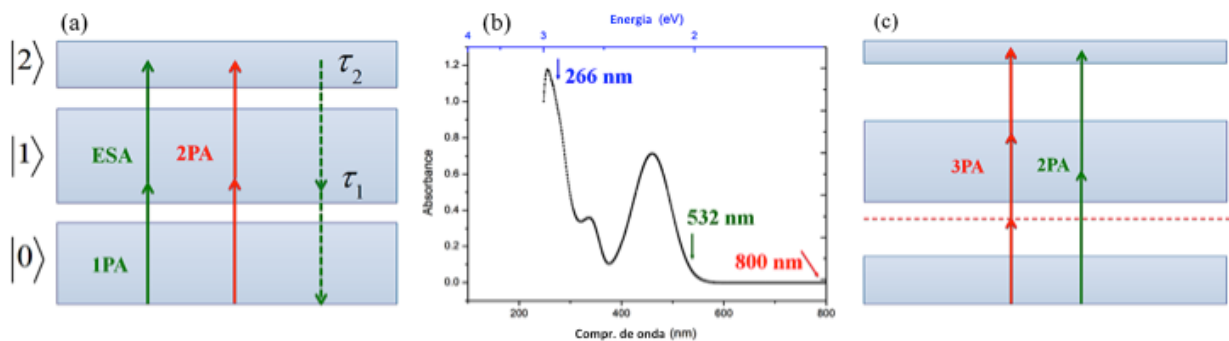


Fonte: O autor (2023).

Para modelar o comportamento NL das amostras, usamos o sistema de três níveis de energia ilustrado na Fig. 31a. Como os fótons incidentes possuem energia de 2,34 eV, é possível identificar transições ressonantes (ou quase ressonantes) entre estados singletos para

uma molécula de mesoiônico isolada (RAKOV *et al.*, 2001); por exemplo, em baixas intensidades de incidência o laser induz absorção de um fóton (1PA) entre os singletos S_0 e S_1 , representados aqui por $|0\rangle$ e $|1\rangle$. No entanto, com a energia do fóton próxima da borda de absorção (Fig. 31b), 1PA não contribui significativamente em baixas intensidades. Por outro lado, esta figura mostra que 2PA, induzida simultaneamente por excitação em 532 nm, é mais ressonante que 1PA. Assim, para as intensidades mais baixas estudadas aqui, o efeito dominante é 2PA entre $|0\rangle$ e $|2\rangle$, envolvendo os singletos S_0 e (S_{11} , S_{12}) de moléculas de mesoiônico isoladas (ver RAKOV *et al.*, 2001). Além disso, com o aumento da intensidade incidente, 1PA favorece o aumento da população do estado $|1\rangle$, permitindo que ESA entre $|1\rangle$ e $|2\rangle$ seja relevante. Portanto, uma transição de 2PA para ESA é observada ao caracterizar o composto mesoiônico usando a técnica OA Z-scan. É importante mencionar que as transições para estados tripletos são negligenciadas porque o cruzamento intersistemas ocorre em escalas de tempo muito maiores do que a duração dos pulsos do laser. As transições induzidas pelo laser infravermelho em 800 nm, esquematizadas na Fig. 31c, serão discutidas posteriormente.

Figura 31 - Os estados singletos são representados pelo esquema de três níveis usado para descrever os resultados de OA Z-scan. (a) As setas verdes indicam as transições de um fóton correspondentes a $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ e $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$. As setas vermelhas indicam a transição de dois fótons $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$; τ_1 e τ_2 , indicados por setas verdes tracejadas, são os tempos de vida dos estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$, respectivamente. (b) Espectro de absorção do composto mesoiônico e energias correspondentes aos comprimentos de onda do espectro. (c) As setas vermelhas indicam o processo de transição de três fótons em 800 nm no regime de femtossegundos. As setas verdes indicam a transição de dois fótons induzida pelo feixe de laser em 532 nm no regime de picossegundos.



Fonte: O autor (2023).

Nessas condições, as equações de taxa para as populações N_0 , N_1 e N_2 dos estados S_0 ($|0\rangle$), S_1 ($|1\rangle$) e S_{11} ($|2\rangle$), respectivamente, são dadas por:

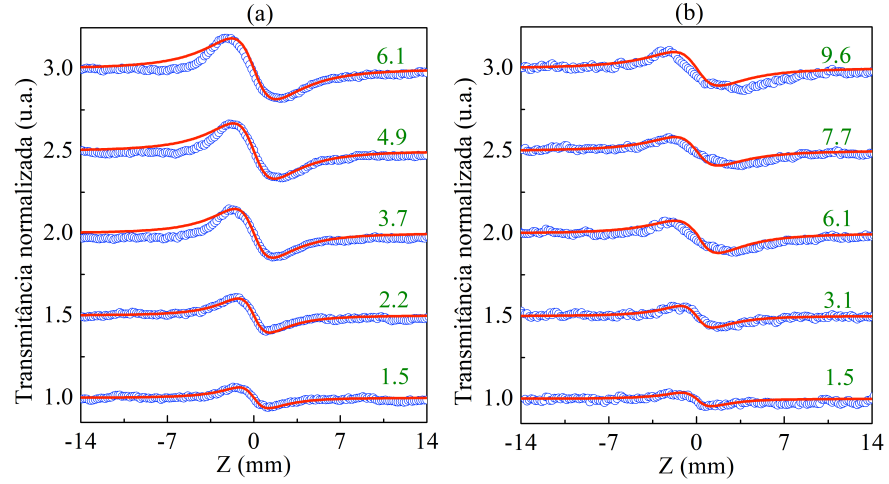
$$\begin{aligned}
\frac{dN_0}{dt} &= -\frac{\sigma_g N_0(t) I(t)}{\hbar\omega} - \frac{\sigma_{2PA} N_0(t) I^2(t)}{2\hbar\omega} + \frac{N_1(t)}{\tau_1}, \\
\frac{dN_1}{dt} &= \frac{\sigma_g N_0(t) I(t)}{\hbar\omega} - \frac{\sigma_{12} N_1(t) I(t)}{\hbar\omega} - \frac{N_1(t)}{\tau_1} + \frac{N_2(t)}{\tau_2}, \\
\frac{dN_2}{dt} &= \frac{\sigma_{12} N_1(t) I(t)}{\hbar\omega} + \frac{\sigma_{2PA} N_0(t) I^2(t)}{2\hbar\omega} - \frac{N_2(t)}{\tau_2}, \\
N_T &= N_0 + N_1 + N_2,
\end{aligned} \tag{73}$$

onde σ_g (σ_{12}) é a seção de choque de absorção de um fóton entre $|0\rangle - |1\rangle$ ($|1\rangle - |2\rangle$), σ_{2PA} é a seção de choque 2PA, e τ_1 e τ_2 são os tempos de vida dos estados excitados $|1\rangle$ e $|2\rangle$, respectivamente. Neste ponto, as curvas OA Z-scan podem ser ajustadas resolvendo a equação diferencial que descreve a evolução da intensidade da luz em um meio NL dissipativo fino:

$$\frac{dI(t)}{dz} = -[\alpha(I)] I(t) = [-\sigma_g N_0(t) - \sigma_{12} N_1(t) - \sigma_{2PA} N_0(t) I(t)] I(t). \tag{74}$$

Embora a equação (74) seja amplamente utilizada para modelar efeitos de absorção NL, não se considera qualquer influência do comportamento refrativo NL das amostras, o que é relevante para as intensidades usadas nos experimentos, conforme mostrado na Fig. 32. A importância de se considerar os efeitos de refração NL nas curvas de fenda aberta é baseada no fato de que os efeitos de autofocalização ou autodefocalização podem levar à variação da intensidade de pico do feixe de laser dentro da amostra, induzindo a pequenas variações na contribuição do coeficiente de absorção NL efetivo. No caso específico do MIC-2, as curvas de transmitância normalizadas exibem picos em $z < 0$ e vales em $z > 0$, correspondendo a um meio de autodesfocalização, ou seja, com índice de refração de terceira ordem negativo ($n_2 < 0$).

Figura 32 - Curvas CA Z-scan para amostras com concentrações de (a) $3,0 \times 10^{-4}$ g/mL e (b) $1,5 \times 10^{-4}$ g/mL. Os números acima das curvas representam a intensidade de pico de incidência em GW/cm². As linhas sólidas foram obtidas pelo método *Fast Fourier BPM*, baseado no modelo de três níveis de energia, utilizando os parâmetros da Tabela 4.



Fonte: O autor (2023).

Os melhores ajustes numéricos das curvas de Z-scan foram obtidos aplicando o método *Fast Fourier BPM* (de *fast Fourier beam propagation method*), que permite levar em consideração a influência dos efeitos de refração NL na absorção NL e vice-versa (HUGHES *et al.*, 1995). Resumidamente, a propagação do feixe é obtida dividindo o meio NL de espessura L em N partes com tamanho $\Delta z = L/N$, onde o campo óptico no final de cada etapa é dado por $E(x, y, z + \Delta z, t) = \hat{P}\hat{A}\hat{L}\hat{A}\hat{P}E(x, y, z, t)$. Da direita para a esquerda, o primeiro operador, $\hat{P} = \exp(ik_0 n_0 \Delta z/2) \exp\left\{i\Delta z/2 \left[\nabla_t^2 / \left(\sqrt{\nabla_t^2 + n_0^2 k_0^2} + n_0 k_0 \right) \right] \right\}$, refere-se à propagação a uma distância de $\Delta z/2$, em um meio homogêneo com índice de refração linear n_0 e derivada transversal $\nabla_t^2 = -(k_x^2 + k_y^2)$ no domínio de Fourier. A aplicação do operador $\hat{A} = \exp[-\alpha(I)\Delta z/4]$ permite considerar as perdas de intensidade lineares e não lineares, que são descritas pelo coeficiente de absorção obtido da equação (74).

O terceiro operador, $\hat{L} = \exp\left\{ik_0 n_0/2 \int_z^{z+\Delta z} \left[n^2(x, y, z', t)/n_0^2 - 1 \right] dz' \right\}$, incorpora a mudança de fase NL induzida pela refração NL através de $n = n_0 + n_{NL} = (\tilde{n}_0 + \eta_0 N_0) + (\eta_1 N_1 + \eta_2 N_2)$, onde η_j é o volume de refração do j -ésimo nível de energia eletrônica (ZHENG *et al.*, 2014). A contribuição para o índice de refração de cada nível é igual ao produto do volume de refração pela população deste nível. Os dois últimos

operadores, $\hat{P}$ e $\hat{A}$, concluem a propagação do feixe em uma etapa, onde o campo resultante será usado como condição inicial para a próxima etapa. Depois de executar N iterações sequencialmente, a fórmula de difração de Fresnel-Kirchhoff dentro da aproximação de Fresnel foi usada para modelar a propagação externa no campo distante, seguindo o método descrito em Hughes *et al.* (1995).

Os resultados da simulação BPM para MIC-2, em diferentes concentrações e intensidades de pico de incidência, são representados por linhas contínuas nas figuras 30 e 32. Os ajustes das curvas experimentais foram importantes para caracterizar a resposta de absorção NL do MIC, permitindo quantificar as seções de choque de absorção 1PA, 2PA e ESA, bem como o volume de refração relativo do primeiro e segundo níveis de energia eletrônicos, conforme a Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros usados no modelo de três níveis para ajustar as curvas experimentais de Z-scan.

σ_g (10^{-18} cm^2)	σ_{12} (10^{-16} cm^2)	σ_{2PA} ($10^{-27} \text{ cm}^4/\text{W}$)	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	$\eta_1 - \eta_0$ (10^{-22} cm^3)	$\eta_2 - \eta_0$ (10^{-22} cm^3)
2.97	0.30 ± 0.05	1.0 ± 0.2	1.0 ± 0.3	3.0 ± 0.2	-0.90 ± 0.10	-0.20 ± 0.05

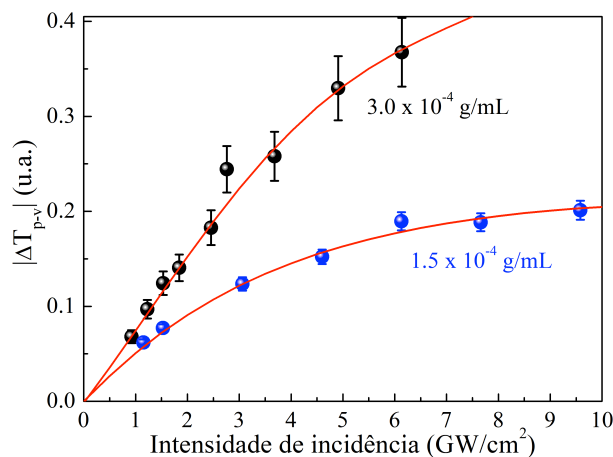
Fonte: O autor (2023).

De acordo com a Tabela 4, τ_1 e τ_2 são maiores que a duração de pulso do laser, confirmando que pode ocorrer ESA a partir de transições singleto – singleto $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, o que justifica a observação de RSA com seções de choque $\sigma_{ESA} = \sigma_{12} > \sigma_g$ (DE ARAÚJO *et al.*, 2016). A partir da análise das medidas experimentais, chegamos a $\sigma_{ESA} / \sigma_g \approx 10$ que, de nosso conhecimento, está entre os maiores valores já obtidos para MICs de estrutura semelhante (RAKOV *et al.*, 2001).

Depois de realizar uma série de experimentos usando a técnica de Z-scan para diferentes concentrações, calculamos a variação de transmitância normalizada pico-a-vale como uma função da intensidade incidente. A Fig. 33 ilustra os resultados para amostras com duas concentrações diferentes, e mostra que o modelo de três níveis explica adequadamente seu comportamento refrativo NL saturado para intensidades de até 10 GW/cm^2 . Além disso, considerando o comportamento para baixa intensidade incidente, onde $\Delta T_{P-V} = 0.406 k_0 n_2 L_{eff} I$, sendo n_2 o índice de refração efetivo de terceira ordem, obtivemos $n_2 = -0.960 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $n_2 = -1.60 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$, para as concentrações de

$1.5 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$ e $3.0 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$, respectivamente. Os resultados experimentais para a amostra de menor concentração não são apresentados, pois, as variações de transmitância normalizadas são pequenas e comparáveis ao limite de sensibilidade de nossa configuração experimental.

Figura 33 - Variação de transmitância normalizada pico-a-vale versus intensidade de incidência para amostras com duas concentrações diferentes. As linhas sólidas foram obtidas pelo método *Fast Fourier BPM*, baseado no modelo de três níveis de energia para o comportamento refrativo NL, utilizando os parâmetros da Tabela 4.



Fonte: O autor (2023).

Normalização da seção de choque 2PA do mesoiônico MIC-2

A seção de choque 2PA de uma molécula depende fortemente de seu comprimento de conjugação e, portanto, do número de elétrons π . Visando comparar as seções de choque 2PA de diferentes moléculas orgânicas, Moreno e Kuzyk (2005) propuseram, baseados em estudos dos limites fundamentais, o uso da seção de choque 2PA normalizada, calculada dividindo-se a seção 2PA pelo quadrado do número efetivo de elétrons por molécula. De acordo com o procedimento descrito por Kuzyk (2003^(a)), a resposta da molécula pode ser compreendida sem a necessidade de separar suas partes em submoléculas. Portanto, considerando que a molécula do mesoiônico MIC-2 possui dois grupos fenil ligados a R^A e R^D , e oito elétrons π em associação com os cinco átomos que compõem o anel mesoiônico e o átomo S da cadeia lateral (MOURA *et al.*, 1996), o número efetivo de elétrons por molécula é $N_e = 20$. Conforme a Tabela 4, $\sigma_{2PA} = 1.00 \times 10^{-18} \text{ cm}^4 \text{ GW}^{-1}$ pode ser reescrito como $\sigma[\text{GM}] = \sigma'[\text{cm}^4 \text{ GW}^{-1}] h\nu$, em unidades Göppert–Mayer (GM), onde $h\nu$ é a energia do fóton do feixe incidente. Assim, $\sigma_{2PA} = 1.00 \times 10^{-18} \text{ cm}^4 \text{ GW}^{-1} = 3.70 \times 10^4 \text{ GM}$, e a seção de

choque 2PA normalizada é $\sigma_{2PA}[\text{GM}] / N_e^2 = 92.5$, comparável a outras moléculas de MIC de estruturas semelhantes (PILLA *et al.*, 2006) e a outros absorvedores de alta seção de choque 2PA (PAWLICKI *et al.*, 2009). Por exemplo, estudos anteriores sobre corantes de esquarina, considerados excelentes absorvedores de dois fótons para terapia fotodinâmica, relataram uma grande seção 2PA de $2.7 \times 10^4 \text{GM}$ (PAWLICKI *et al.*, 2009). Ao normalizar a seção de choque 2PA pelo quadrado do número efetivo de elétrons por molécula, observamos que o indicador de mérito para o MIC-2 é $\approx 4,5$ vezes maior que a de esquarina, que resultou em $\sigma_{2PA}[\text{GM}] / N_e^2 = 20.8$. Observe que, embora σ_{2PA} de ambos os materiais sejam semelhantes, a grande diferença entre os indicadores de mérito revela que os MICs são fortes candidatos a absorvedores NLs, mesmo sob excitação fora de ressonância. Grandes indicadores de mérito $\left(\sigma_{2PA}[\text{GM}] / N_{eff}^2 \approx 250 \right)$ também foram relatados por Pilla *et al.* (2006) para moléculas de MIC semelhantes, corroborando a sua alta resposta de absorção NL.

Phase disruption

O conceito de ruptura de fase (PD, de *phase disruption*) foi proposto como um princípio geral para o *design* de moléculas, nanofios e sistemas quânticos quase-1D com grande resposta óptica intrínseca (LYTEL *et al.*, 2015; LYTEL, 2016; LYTEL *et al.*, 2017; LOU *et al.*, 2018). Para o caso de moléculas, as funções de onda fundamental e do primeiro estado excitado ao longo da cadeia direta principal têm um “*kink*” causado pela presença de uma cadeia lateral curta ou grupo atômico, que gera um caminho alternativo para parte do fluxo de elétrons e cria uma ruptura na FASE ao longo da cadeia (LYTEL *et al.*, 2015; LYTEL, 2016; LYTEL *et al.*, 2017). Moléculas com cadeias conjugadas são candidatas a uma grande resposta óptica NL intrínseca resultante de PD, se os átomos apropriados que fornecem a conjugação completa estiverem na interseção entre a cadeia principal e grupos laterais (LOU *et al.*, 2018). Observamos que nas moléculas mesoiônicas estudadas neste trabalho há um indicativo de ocorrência de PD (LOU *et al.*, 2018), pois o anel mesoiônico possui carbonos conjugados ligando a cadeia principal aos grupos laterais R^D e R^A .

Resposta óptica NL de MICs no regime de femtossegundos (a 800 nm)

Experimentos de Z-scan também foram realizados no regime de femtossegundos, com fótons com energia de 1,55 eV (12500 cm^{-1}). As curvas OA Z-scan exibem um vale na região de maior intensidade (em torno de $z = 0$), que é uma característica distintiva dos processos de absorção NL. Para essas condições de excitação, considerando o diagrama de níveis de energia mostrado na Figura 34c, a transição entre os estados $|0\rangle$ and $|2\rangle$ em um processo 3PA é mais provável que 2PA com transição envolvendo os estados fundamental ou excitados. Vale ressaltar que, como a energia de dois fótons com comprimento de onda de 532 nm é muito próxima da energia de três fótons com comprimento de onda de 800 nm, o estado excitado é o mesmo alcançado em ambos os casos.

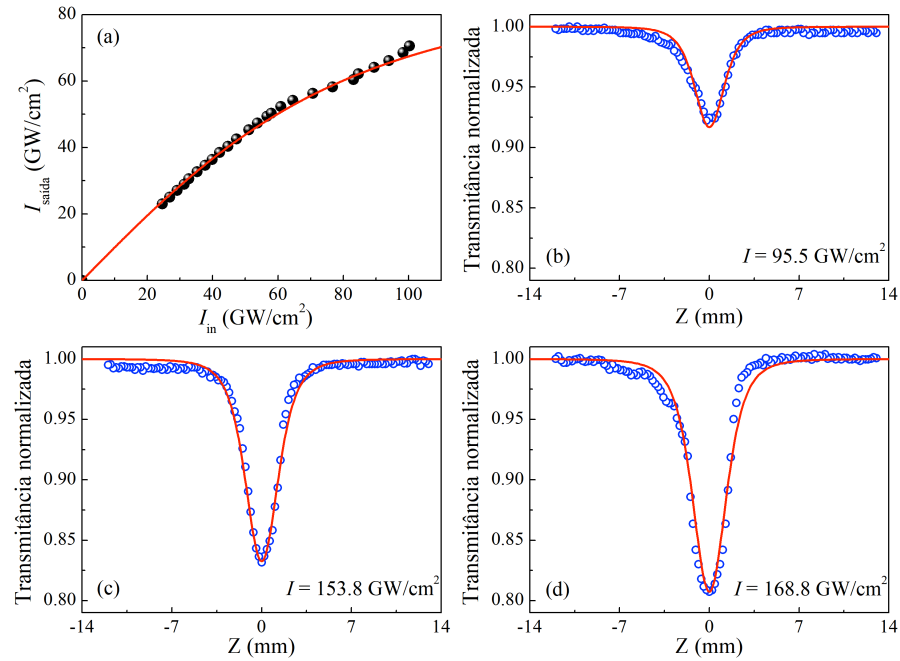
Para as simulações numéricas, como os tempos de vida dos estados singletos são muito mais longos do que a duração de pulso, podemos usar diretamente o coeficiente de absorção, no estado estacionário, dado por:

$$\frac{dI(t)}{dz} = -[\alpha(I)]I(t) = [-\alpha_0 - \alpha_4 I^2(t)]I(t), \quad (75)$$

onde $\alpha_0 = \sigma_g N_0$ é o coeficiente de absorção linear e $\alpha_4 = \sigma_{3PA} N_0$ é o coeficiente 3PA, sendo σ_{3PA} a seção de choque 3PA.

A Fig. 34(b-d) mostra as curvas OA Z-scan experimentais e seus ajustes numéricos obtidos resolvendo a equação (75) para $\sigma_{3PA} = 5.20 \times 10^{-79} \text{ cm}^6 \text{ s}^2 \text{ J}^{-2}$. Este coeficiente 3PA também foi usado para modelar os resultados do experimento de limitação óptica, conforme mostrado na Fig. 34a. Considerando o feixe de excitação longe da ressonância, usamos amostras altamente concentradas ($1,6 \times 10^{-2} \text{ g/mL}$) visando otimizar a detecção de sinal. Nessas condições de excitação, o sinal dos experimentos de CA Z-scan não foi observado para intensidades de até 170 GW/cm^2 .

Figura 34 - (a) Intensidade transmitida versus intensidade incidente nas amostras. (b-d) As curvas OA Z-scan foram obtidas para intensidades de pico de 95,5 GW/cm² (b), 153,8 GW/cm² (c) e 168,8 GW/cm² (d). Concentração da amostra: 1,6 x 10⁻² g/mL em DMSO. Espessura da cubeta: 1 mm.



Fonte: O autor (2023).

Com base nesses resultados, as respostas ópticas das amostras de MIC sob distintas durações de pulso estão relacionadas à natureza da sua não linearidade. Normalmente, as não linearidades eletrônicas apresentam tempo de resposta na faixa de $10^{-14} - 10^{-15}$ s, enquanto a reorientação molecular é de cerca de 10^{-12} s. Portanto, como o comportamento de autodesfocalização foi observado no regime de picossegundos e não no regime de femtossegundos, a resposta NL do MIC em 532 pode ser atribuída à reorientação molecular, que não pode ser observada usando pulsos de femtossegundos (BEZERRA JR. *et al.*, 1999; DE ARAÚJO *et al.*, 2016).

Vale destacar que medidas de Z-scan também foram realizadas em DMSO puro, variando as intensidades do laser na mesma faixa de valores. Não foram observadas variações significativas de transmitância, indicando que a contribuição do DMSO é insignificante e as moléculas do mesoiônico são responsáveis pelas respostas NL descritas acima.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Nesta tese, sintetizamos e caracterizamos compostos mesoiônicos dos grupos 1,3-tiazólio-5-tiolato. Na caracterização, usamos medidas de pontos de fusão, e as técnicas de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e de ressonância magnética nuclear (RMN).

Por meio da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh (HRS), relatamos pela primeira vez, de nosso conhecimento, medidas da não linearidade de segunda ordem de moléculas pertencentes ao grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato. Utilizando a técnica de Z-scan, investigamos o comportamento refrativo NL e absoritivo NL de MIC-2 dissolvido em DMSO, em diferentes regimes temporais e espectrais. Os ajustes das curvas experimentais usando cálculos numéricos baseados no método *Fast Fourier BPM* foram importantes para caracterizar a resposta de absorção NL do MIC, permitindo quantificar as seções de choque de absorção 1PA, 2PA e ESA, o que não foi possível com o ajuste tradicional das curvas de transmitância de Z-scan, conforme relatado em todos os trabalhos anteriores. Essa investigação corrobora as previsões teóricas iniciais de que os compostos mesoiônicos são uma alternativa às pontes poliênicas no desenvolvimento de materiais com grande eficiência óptica NL; por exemplo, o composto MIC-2 pode ser explorado como limitador óptico e em chaveamento totalmente óptico.

A existência dos limites fundamentais (quânticos) nos permitiu descrever quantitativamente a eficiência dos MICs quanto às respostas ópticas NLs. Dado um conjunto de N elétrons deslocalizados, o limite fundamental $\beta_0^{m\acute{a}x}$ nos informa qual seria o valor da primeira hiperpolarizabilidade estática para a melhor molécula (“ideal”). Assim, calculando a primeira hiperpolarizabilidade intrínseca β_{int} , comparamos a primeira hiperpolarizabilidade de MICs com a “ideal”, quantificando a eficiência não linear de geração de segundo harmônico dessas moléculas “reais”. Analogamente, quando normalizamos a seção 2PA pelo quadrado do número efetivo de elétrons por molécula, fornecemos uma boa métrica para comparação com outros orgânicos.

Nas moléculas mesoiônicas estudadas neste trabalho, há um indicativo de ocorrência de PD (LOU *et al.*, 2018). Tais rupturas na FASE, que desestabilizam o estado fundamental e geram separação de carga, são responsáveis pela alta hiperpolarizabilidade de estruturas, o

que deve facilitar futuras observações e comparações de respostas ópticas NLs de moléculas, inclusive aquelas pertencentes a outros sistemas mesoiônicos.

Novas investigações experimentais e teóricas estão em andamento para ampliar o conhecimento sobre essa classe de materiais, inclusive, sintetizando outras estruturas baseadas na interação com o anel mesoiônico principal. No Apêndice B, são apresentados resultados iniciais de um trabalho sobre as propriedades luminescentes e um estudo solvatocrômico de mesoiônicos do grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato.

Uma perspectiva interessante está na incorporação de mesoiônicos em matrizes poliméricas, filmes, MOFs (Metal Organic Frameworks), etc. Em princípio é possível que, a partir da síntese de estruturas como essas, se obtenha valores para os coeficientes ópticos não lineares de segunda ordem que permitam a obtenção de dispositivos eletroópticos eficientes e competitivos com outros materiais bem estabelecidos na literatura.

REFERÊNCIAS

- ABEGÃO, L. M.; FONSECA, R. D.; SANTOS, F. A.; SOUZA, G. B.; BARREIROS, A. L. B.; BARREIROS, M. L.; ALENCAR, M.; MENDONÇA, C. R.; SILVA, D. L.; DE BONI, L.; RODRIGUES JR., J. J. Second- and Third-Order Nonlinear Optical Properties of Unsubstituted and Mono-Substituted Chalcones. **Chem. Phys. Lett.** 648, pp. 91–96, 2016.
- ATHAYDE-FILHO, P. F.; MILLER, J.; SIMAS, A. M.; LIRA, B. F.; LUIS, J. A. S.; ZUCKERMAN-SCHPECTOR, J. Synthesis, Characterization and Crystallographic Studies of Three 2-Aryl-3-methyl-4-aryl-1,3-thiazolium-5-thiolates. **Synthesis** 5, pp. 685-690, 2002.
- BAKER, W. M. A.; OLLIS, W. D.; POOLE, V. D. Cyclic meso-ionic compounds. Part I. The structure of the sydnones and related compounds. **J. Chem. Soc.**, pp. 307-314, 1949.
- BAKER, W. M. A. AND OLLIS, W. D. Mesoionic-compounds. **Q. Rev. Chem. Soc.** 11, pp. 15-29, 1957.
- BARBOSA-SILVA, R.; NOGUEIRA, M. A. M.; SOUZA, H. D. S.; LIRA, B. F.; DE ATHAYDE-FILHO, P. F.; DE ARAÚJO, C. B. First Hyperpolarizability of 1,3-Thiazolium-5-Thiolates Mesoionic Compounds. **J. Phys. Chem. C** 123, pp. 677-683, 2019.
- BEZERRA JR., A. G.; GOMES, A. S. L.; ATHAYDE-FILHO, P. F.; ROCHA, G. B. DA; MILLER, J.; SIMAS, A. M. Mesoionic rings as third-order non-linear optical materials. **Chem. Phys. Lett.** 309, pp. 401-426, 1999.
- BLOEMBERGEN, N. **Nonlinear Optics**. Benjamin: New York, 1964.
- BOSCO, A. C. C.; ATHAYDE-FILHO, P. F.; SIMAS, A. M.; MACIEL, G. S.; RAKOV, N.; DE ARAÚJO, C. B.; ACIOLI, L. H.; MILLER, J. Probing the nuclear susceptibility of mesoionic compounds using two-beam coupling with chirp-controlled pulses **Chem. Phys. Lett.** 449, pp. 101-106, 2007.
- BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. Boston: Academic Press, 1992.
- BRÉDAS, J. L.; ADANT, C.; TACKX, P.; PERSOONS, A. 3rd-order nonlinear-optical response in organic materials – theoretical and experimental aspects. **Chem. Rev.** 94, n. 1, pp. 243-278, 1994.
- BYRNE, J. P.; JONATHAN, A. K.; GUNNLAUGSSON, T. The btp [2,6-bis(1,2,3-triazol-4-yl)pyridine] binding motif: a new versatile terdentate ligand for supramolecular and coordination chemistry. **Chem. Soc. Rev.** 43, pp. 5302-5325, 2014.
- CANTILLO, D.; ÁVALOS, M.; BABIANO, R.; CINTAS, P.; JIMÉNEZ, J. L.; LIGHT M.E.; PALACIOS, J. C.; RODRÍGUEZ, V. Push-pull 1,3-thiazolium-5-thiolates. Formation *via*

concerted and stepwise pathways, and theoretical evaluation of NLO properties. **Org. Biomol. Chem.** 8, pp. 5367–5374, 2010.

CANTILLO, D.; ÁVALOS, M.; BABIANO, R.; CINTAS, P.; JIMÉNEZ, J. L.; LIGHT M.E.; PALACIOS, J. C.; PORRO, R. Stepwise Formation of 1,3-Diazolium-4-thiolates by Münchnone Cycloadditions: Promising Candidates for Nonlinear Optics. **J. Org. Chem.** 79, pp. 4201–4205, 2014.

CASSANO, T.; TOMMASI, R.; MEACHAM, A. P.; WARD, M. D. Investigation of the excited-state absorption of a Ru dioxolene complex by the Z-scan technique. **J. Chem. Phys.** 122, pp. 154507, 2005

CASTRO, M. C. R.; BELSLEY, M.; RAPOSO, M. M. M. Synthesis and Characterization of Push–Pull Bithienylpyrrole NLOphores with Enhanced Hyperpolarizabilities. **Dyes Pigm.** 131, pp. 333–339, 2016.

CHEMLA, D. S. **Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals**. New York: Academic Press, 1987.

CHEUNG, K. K.; GALEMBECK, S. E.; MILLER, J.; OLIVEIRA, M. B.; PEREIRA, A. B.; SIMAS, A. M. Mesoionic Compounds. 1. Structure of 5-Methyl-2-piperidino-1,3-dithiolium-4-thiolate. **Acta Cryst.** 47, pp. 2630-2632, 1991.

CLAYS, K. AND PERSOONS, A. Hyper-Rayleigh scattering in solution. **Phys. Rev. Lett.** 66, pp. 2980 – 2983, 1991.

CLAYS, K.; PERSOONS, A. Hyper-Rayleigh scattering in solution. **Rev. Sci. Instrum.** 63 (6), pp. 3285 – 3289, 1992.

CLAYS, K.; HENDRICKX, E.; TRIEST, M.; PERSOONS, A. Second-order nonlinear optics in isotropic liquids: hyper-Rayleigh scattering in solution. **J. Mol. Liq.** 67, pp. 133-155, 1995.

CLAYS, K.; OLBRECHTS, G.; MUNTERS, T.; PERSOONS, A.; KIM, O. –K.; CHOI, L. – S. Enhancement of the Molecular Hyperpolarizability by a Supramolecular Amylose-Dye Inclusion Complex, Studied by Hyper-Rayleigh Scattering with Fluorescence Suppression. **Chem. Phys. Lett.** 293, pp. 337-342, 1998.

COE, B. J.; HARRIS, J. A.; HALL, J. J.; BRUNSCHWIG, B. S.; HUNG, S. T.; LIBAERS, W.; CLAYS, K.; COLES, S. J.; HORTON, P. N.; LIGHT, M. E.; *ET AL.* Syntheses and Quadratic Nonlinear Optical Properties of Salts Containing Benzothiazolium Electron-Acceptor Groups. **Chem. Mater.** 18, pp. 5907–5918, 2006.

CRABTREE, R. H. Abnormal, mesoionic and remote N-heterocyclic carbene complexes. **Coord. Chem. Rev.** 257, pp. 755– 766, 2013.

DALTON, L. R.; SULLIVAN, P. A.; BALE, D. H. Electric Field Poled Organic Electro-Optic Materials: State of the Art and Future Prospects. **Chem. Rev.** 110, pp. 25–55, 2010.

DE ARAÚJO, C. B.; GOMES, A. S. L.; BOUDEBS, G. Techniques for nonlinear optical characterization of materials: a review. **Rep. Prog. Phys.** 79, pp. 036401-036431, 2016.

DE OLIVEIRA, M. B.; MILLER, J.; PEREIRA, A. B.; GALEMBECK, S. E.; MOURA, G. L. C.; SIMAS, A. M. Mesoionic 2-n-cycloalkylamino-5-alkyl-1,3-dithiolium-4-thiolates. **Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.** 108, pp. 75-84, 1996.

DE OLIVEIRA, C. S.; FALCÃO-SILVA, V. DOS S.; SIQUEIRA-JÚNIOR, J. P.; HARDING, D. P.; LIRA, B. F.; LORENZO, J. G. F.; BARBOSA-FILHO, J. M.; DE ATHAYDE-FILHO, P. F. Drug Resistance Modulation in Staphylococcus Aureus, a New Biological Activity for Mesoionic Hydrochloride Compounds. **Molecules** 16, pp. 2023–2031, 2011.

DINI, D.; CALVETE, M. J. F.; HANACK, M. Nonlinear Optical Materials for the Smart Filtering of Optical Radiation. **Chem. Rev.** 116, pp. 13043-13233, 2016.

DOU, L.; LIU, Y.; HONG, Z.; LI, G.; YANG, Y. Low-Bandgap near-IR Conjugated Polymers/Molecules for Organic Electronics. **Chem. Rev.** 115, pp. 12633–12665, 2015.

ELTYSHEV A. K.; CHERNYSHEVA N. V.; MININ, A. S.; POZDINA, V. A.; SLEPUKHIND, P. A.; BENASSIE, E.; BELSKAYA, N. P. Fluorescent mesoionic 1-(2-aryl-4H-thieno[3,4-d][1,2,3]triazol-2-ium-4-ylidene)ethan-1-olates: One-pot synthesis, photophysics, and biological behavior. **Dyes Pigm.** 199, p. 109777, 2022.

ERANDE, Y; SREENATH, M. C.; CHITRAMBALAM, S.; JOE I. H.; SEKAR, N. Spectroscopic, DFT and Z-scan supported investigation of dicyanoisophorone based push-pull NLOphoric styryl dyes. **Opt. Mater.** 66, pp. 494-511, 2017.

FALCÃO-FILHO, E. L. **Propriedades não lineares de nanocompositos e vidros especiais**, Tese de Doutorado, UFPE, 2005.

FALCÃO-FILHO, E. L.; DE ARAÚJO, C. B.; RODRIGUES, J. J. High-order nonlinearities of aqueous colloids containing silver nanoparticles. **JOSA B** 24, pp. 2948–2956, 2007.

FISCHER, E.; BESTHORN, E. Ueber die Hydrazinverbindungen. **Annalen Der Chemie** 212 (3), pp. 316-339, 1882.

FOWLES, G. R. **Introduction to modern optics**. New York: Holt Rinehart and Winston, 1975.

FRANKEN, P.A.; HILL, A. E.; PETERS, C. W.; WEINREICH, G. Generation of Optical Harmonics. **Phys. Rev. Lett.** 7, pp. 118-119, 1961.

FRANZEN, P. L.; MISOGUTI, L.; ZILIO, S. C. Hyper-Rayleigh scattering with picosecond pulse trains. **Appl. Opt.** 47, n.10, pp. 1443-1446, 2008.

FRIJA, L. M. T.; POMBEIRO, A. J. L.; KOPYLOVICH, M. N. Coordination chemistry of thiazoles, isothiazoles and thiadiazoles. **Coord. Chem. Rev.** 308, pp. 32–55, 2016.

GIORDMAINE, J. A. Nonlinear Optical Properties of Liquids. **Phys. Rev.** 138, pp. 1599A-1606A, 1965.

GOZZI, G. J.; PIRES, A. DO R. A.; MARTINEZ, G. R.; ROCHA, M. E. M.; NOLETO, G. R.; ECHEVARRIA, A.; CANUTO, A. V.; CADENA, S. M. S. C. The Antioxidant Effect of the Mesoionic Compound SYD-1 in Mitochondria. **Chem.-Biol. Interact.** 205, pp. 181–187, 2013.

GU, B.; WANG, J.; CHEN, J.; FAN, Y.; JIANPING, D.; WANG, H. Z-scan theory for material with two- and three-photon absorption. **Opt. Express** 13, pp. 9230-9234, 2005.

HASSAN, A. A.; EL-SHAIEB, K. M. A.; MOHAMED, N. K.; TAWFEEK, H. N.; BRÄSE, S.; NIEGER, M. A novel and facile synthesis of mesoionic 1,2,4-triazolium-3-thiolate Derivatives. **Tetrahedron Lett.** 55, pp. 2385-2388, 2014.

HE, G. S.; TAN, L-S.; ZHENG, Q.; PRASAD, P. N. Multiphoton Absorbing Materials: Molecular Designs, Characterizations, and Applications. **Chem. Rev.** 108, pp. 1245-1330, 2008.

HU, C.; HUANG, S.; ZHANG, Z.; YAO, H.; WU, Y.; HUANG, L.; YAN, X. Experimental and Computational Study on Photophysical Properties of Mesoionic Chalcogenones. **Chem Asian J.** 16, pp. 4165-4170, 2021.

HUA, S.; WANG, X.; LIU, Z.; LU, T.; ZHAO, M. Effects of external field wavelength and solvation on the photophysical property and optical nonlinearity of 1,3-thiazolium-5-thiolates mesoionic compound. **Spectrochim. Acta, Part A** 289, p. 122227, 2023.

HUANG, S.; WU, Y.; HUANG, L.; HUANG, L.; HU, C.; YAN, X. Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of Mesoionic N-Heterocyclic Imines. **Chem Asian J.**, p. e202200281, 2022.

HUGHES, S.; BURZLER, J. M.; SPRUCE, G.; WHERRETT, B. S. Fast Fourier transform techniques for efficient simulation of Z-scan measurements. **JOSA B** 12, pp. 1888-1893, 1995.

JUZGADO, A.; LORENZO-GARCÍA, M. M.; BARREJÓN, M.; RODRÍGUEZ, A. M.; RODRÍGUEZ-LÓPEZ, J.; MERINO, S.; TEJEDA, J. Chelation assistance as a tool for the selective preparation of an imidazole-based mesoionic palladium carbene complex. **Chem. Commun.** 50, pp. 15313-15315, 2014.

KANG, H.; FACCHETTI, A.; JIANG, H.; CARIATI, E.; RIGHETTO, S.; UGO, R.; ZUCCACCIA, C.; MACCHIONI, A.; STERN, C. L.; LIU, Z.; HO, S. T.; BROWN, E. C.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. Ultralarge hyperpolarizability twisted pi-electron system electro-optic chromophores: synthesis, solid-state and solution-phase structural characteristics, electronic structures, linear and nonlinear optical properties, and computational studies. **J. Am. Chem. Soc.** 129(11), pp. 3267–3286, 2007.

KLEINMAN, D. A. Theory of Second Harmonic Generation of Light. **Phys. Rev.** 128 (4), pp. 1761-1775, 1962.

KUZYK, M. G.; PAEK, U.C.; DIRK, C.W. Guest-host polymer fibers for nonlinear optics. **Appl. Phys. Letter** 59(8), pp. 902–903, 1991.

KUZYK, M. G. Physical limits on electronic nonlinear molecular susceptibilities. **Phys. Rev. Lett.** 85(6), pp. 1218–1221, 2000^(a).

KUZYK, M. G., Fundamental limits on third-order molecular susceptibilities. **Opt. Lett.** 25(16), pp. 1183–1185, 2000^(b).

KUZYK, M. G. Quantum limits of the hyper-Rayleigh scattering susceptibility. **IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.** 7(5), pp. 774–780, 2001.

KUZYK, M. G. Fundamental limits on two-photon absorption cross sections. **J. Chem. Phys.** 119, pp. 8327-8334, 2003^(a).

KUZYK, M. G., Erratum: Physical limits on electronic nonlinear molecular susceptibilities. **Phys. Rev. Lett.** 90(3), p. 039902, 2003^(b).

KUZYK, M. G., Fundamental limits on third-order molecular susceptibilities: erratum. **Opt. Lett.** 28(2), p. 135, 2003^(c).

KUZYK, M. G. Fundamental Limits of All Nonlinear-Optical Phenomena That Are Representable by a Second-Order Nonlinear Susceptibility. **J. Chem. Phys.** 125, p. 154108, 2006.

KUZYK, M. G. Using fundamental principles to understand and optimize nonlinear-optical materials. **J. Mater. Chem.** 19, pp. 7444–7465, 2009.

KUZYK, M. G., SINGER, K. D.; STEGEMAN, G. I. Theory of molecular nonlinear optics. **Adv. Opt. Phot.** 5, pp. 4–82, 2013.

KONG, D.G.; CHANG, Q.; YE, H.; GAO, Y.C.; WANG, Y.X.; ZHANG, X.R.; YANG, K. ; WU, W. Z. ; SONG, Y. L. The fifth-order nonlinearity of CS₂. **J. Phys. B: Mol. Opt. Phys.** 42, p. 065401, 2009.

LAKOWICZ, J. R. **Principle of Fluorescence Spectroscopy**. New York: KluwerAcademic/Plenum Publisher, 1999.

LALAMA, S. J.; SINGER, K. D.; GARITO, A. F.; AND DESAI, K. N. Exceptional second-order non-linear optical susceptibilities of quinoid systems. **Appl. Phys. Lett.** **39(12)**, pp. 940–942, 1981.

LEPKOWICZ R.; KOBYAKOV A.; HAGAN D. J.; STRYLAND E. W. V., J. Picosecond optical limiting in reverse saturable absorbers: a theoretical and experimental study. **Opt. Soc. Am. B** **19**, pp. 94-101, 2002.

LIRA, B. F.; ATHAYDE-FILHO, P. F.; MILLER, J.; SIMAS, A. M.; DE FARIAS DIAS, A.; VIEIRA, M. J. Syntesis and Characterization of some New Mesoionic 1,3-Thiazolium-5-thiolates via Cyclodehydration and *in situ* 1,3-Dipolar Cycloaddition/Cycloreversion. **Molecules** **7**, pp. 791-800, 2002.

LIRA, B. F.; MORAIS, S. A.; ROCHA, G. B.; MILLER, J.; MOURA, G. L. C.; SIMAS, A. M.; PEPPE, C.; ATHAYDE-FILHO, P. F. 1,3-Thiazolium-5-thiolates Mesoionic Compounds: Semiempirical Evaluation of their First Static Hyperpolarizabilities and Synthesis of New Examples. **J. Braz. Chem. Soc.** **21**, pp. 934-940, 2010.

LIU, Z.; TIAN, Z.; LU, T.; HUA, S. Theoretical Framework of 1,3-Thiazolium-5-Thiolates Mesoionic Compounds: Exploring the Nature of Photophysical Property and Molecular Nonlinearity. **J. Phys. Chem. A** **124 (27)**, pp. 5563-5569, 2020.

LOU, A.J.-T.; RIGHETTO, S.; BARGER, C.; ZUCCACCIA, C.; CARIATI, E.; MACCHIONI, A.; MARKS, T. J. Unprecedented Large Hyperpolarizability of Twisted Chromophores in Polar Media. **J. Am. Chem. Soc.** **140**, pp. 8746–8755, 2018.

LYTEL, R.; MOSSMAN, S.M.; KUZYK, M. G. Phase disruption as a new design paradigm for optimizing the nonlinear-optical response. **Opt. Lett.** **40**, pp. 4735–4738, 2015.

LYTEL, R. Physics of the fundamental limits of nonlinear optics: a theoretical perspective [Invited]. **J. Opt. Soc. Am. B** **33**, pp. E66–E82, 2016.

LYTEL, R.; MOSSMAN, S.; CROWELL, E.; KUZYK, M. G. Exact Fundamental Limits of the First and Second Hyperpolarizabilities. **Phys. Rev. Lett.** **119**, p. 073902, 2017.

MARDER, S. R.; BERATAN, D. N.; CHENG, L. T. Approaches for Optimizing the First Electronic Hyperpolarizability of Conjugated Organic Molecules. **Science** **252**, pp. 103–106, 1991.

MATHEW, E.; SALIAN, V. V.; JOE, I. H.; NARAYANA, B. Third-order nonlinear optical studies of two novel chalcone derivatives using Z-scan technique and DFT method. **Opt. Laser Technol.** **120**, p. 105697, 2019.

MORAIS, S. A.; MORAIS, C. R. S.; ATHAYDE-FILHO, P. F.; LIRA, B. F.; SOUZA, M. A. F. Influence of the aromatic substitutes in the thermal and kinetic behavior of mesoionic compounds of the 1,3-thiazole-5-tiolate system. **J. Alloys Comp.** 495, pp. 598-602, 2010.

MORENO, J. P.; KUZYK, M. G. Fundamental limits of the dispersion of the two-photon absorption cross sections. **J. Chem. Phys.** 123, pp. 194101-194113, 2005.

MORLEY, J. O. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules. 19. Calculations of the Structure, Electronic Properties, and Hyperpolarizabilities of Phenylsydnones. **J. Phys. Chem** 99, pp. 1923-1927, 1995.

MOURA, G. L. C. ; SIMAS, A. M. ; MILLER, J. Mesoionic Rings as Efficient Asymmetric Bridges for the Design of Compounds with Large Optical Nonlinearities. **Chem. Phys. Lett.** 257, pp. 639–646, 1996.

NASCIMENTO, R. S. T. R.; MORAIS, C. R. S.; LIRA, H. L.; MORAIS, S. A.; ATHAYDE-FILHO, P. F.; LUCENA, L. F. L.; SOUZA, A. G.; CAMPOS, G. B. Synthesis and characterization of nanocomplexes of Eu(III) and Er(III) coordinate with 2(4-clorophenil)-3-phenyl-1,3,4-thiadiazoleo-5-tiolate mesoionic. **J. Alloys Comp.** 495, pp. 603–605, 2010.

NEWTON, C. G.; RAMSDEN, C. A. Meso-ionic Heterocycles. **Tetrahedron lett.** 38 (20), pp. 2965-3011, 1982.

NIE, W. Optical nonlinearity: Phenomena, applications, and materials. **Adv. Mater.** 5, pp. 520–545, 1993.

NOGUEIRA, M. A. M.; REYNA, A. S.; SOUZA, H. D. S.; LIRA, B. F.; ATHAYDE-FILHO, P. F.; DE ARAÚJO, C. B. Nonlinear Refraction, Excited State Absorption, and Multiphoton Absorption of 1,3-Thiazolium-5-thiolate Mesoionic Compound. **J. Phys. Chem. B** 127, pp. 7018–7026, 2023.

OLIVEIRA, N. T. C; REYNA, A. S.; FALCÃO, E. H. L.; DE ARAÚJO, C. B. Light Scattering, Absorption, and Refraction due to High-Order Optical Nonlinearities in Coloidal Gold Nanorods. **J. Phys. Chem. C** 123, pp. 12997-13008, 2019.

OLLIS, W. D.; RAMSDEN, C. A. Meso-ionic Compounds. **Adv. Heterocyclic Chem.** 19, pp. 1-122, 1976.

OLLIS, W. D.; CAWKILL, E.; RAMSDEN, C. A.; ROWSON, G. P. Cyclic meso-ionic compounds. Part 15. Synthesis, spectroscopic properties, and chemistry of 1,3,4-thiadiazolium-2-benzylidenehydrazinides and 1,2,4-triazolium-3- benzylidenehydrazinides. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1**, pp. 724-731, 1979.

OLLIS, W. D.; STANFORTH, S. P.; RAMSDEN, C. A. Heterocyclic Mesomeric Betaines. **Tetrahedron** 41, pp. 2965-2329, 1985.

ORR, B. J.; WARD, J. F. Perturbation theory of the non-linear optical polarization of an isolated system. **Mol. Phys.** 20(3), pp. 513-526, 1971

PAWLICKI, M.; COLLINS, H. A.; DENNING, R. G.; ANDERSON, H. L. Two-photon Absorption and the Design of Two-photon Dyes. **Angew. Chem.** 48, pp. 3244–3266, 2009.

PÉREZ-MORENO, J.; CLAYS, K.; KUZYK M. G. A new dipole-free sum-over-states expression for the second hyperpolarizability. **J. Chem. Phys.** 128(8), p. 084109, 2008.

PÉREZ-MORENO, J.; CLAYS, K. Fundamental limits: developing new tools for a better understanding of second-order molecular nonlinear optics. **Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials** 18 (3), pp. 401–440, 2009.

PILLA, V.; DE ARAÚJO, C. B.; LIRA, B. F.; SIMAS, A. M.; MILLER, J.; ATHAYDE-FILHO, P. F. Nonlinear absorption of new mesoionic compounds. **Opt. Commun.** 264, pp. 225–228, 2006.

POTTS, K. T. **Lect. Heterocyclic. Chem.** 4, p. 53, 1978.

POWERS, P. E.; HAUS, J. W. **Fundamentals of nonlinear optics.** Boca Raton, FL : CRC Press, Taylor & Francis, 2017.

RAKOV, N.; DE ARAÚJO, C. B.; DA ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M.; ATHAYDE-FILHO, P. A. F.; MILLER, J. Two-photon absorption in mesoionic compounds pumped at the visible and at the infrared. **Chem. Phys. Lett.** 332, pp. 13-18, 2000.

RAKOV, N.; DE ARAÚJO, C. B.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M.; ATHAYDE-FILHO, P. A.; MILLER, J. Reverse Saturable Absorption and Anti-Stokes Fluorescence in Mesoionic Compounds Pumped at 532 nm. **Appl. Opt.** 40, pp. 1389–1395, 2001.

RAMSDEN, C.A.; DUMITRASCU, F. **Heterocyclic Mesomeric Betaines and Mesoionic Compounds.** United Kingdom: Elsevier, 2022.

RUMI, M.; PERRY, J. W. Two-photon absorption: an overview of measurements and principles. **Adv. Opt. Photonics** 2, pp. 451-518, 2010.

RUSSIER-ANTOINE, I.; BERTORELLE, F.; KULESZA, A.; SOLEILHAC, A.; BENSALAH-LEDoux, A.; GUY, S.; DUGOURD, P.; BREVET, P. F.; ANTOINE, R. Chiral Supramolecular Gold-Cysteine Nanoparticles: Chiroptical and Nonlinear Optical Properties. **Prog. Nat. Sci.** 26, pp. 455–460, 2016.

SAID, A. A.; SHEIK-BAHAE, M.; HAGAN, D. J.; WEI, T. H.; WANG, J.; YOUNG, J.; VAN STRYLAND, E. W. Determination of bound-electronic and free-carrier nonlinearities in ZnSe, GaAs, CdTe, and ZnTe. **J. Opt. Soc. Am. B** 9, pp. 405-414, 1992.

SANTOS, B. S.; PEREIRA, G. A. L.; PETROV, D. V.; DE MELLO DONEGÁ, C. First hyperpolarizability of CdS nanoparticles studied by hyper-Rayleigh scattering. **Opt. Commun.** 178, pp. 187-192, 2000.

SHAFEI, S. AND KUZUYK, M. G. Critical role of the energy spectrum in determining the nonlinear optical response of a quantum system. **J. Opt. Soc. Am. B** 28(4), pp. 882–891, 2011.

SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; WEI, T. H.; HAGAN, D. J.; VAN STRYLAND, E. W. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. **IEEE J. Quantum Electron.** 26, pp. 760-769, 1990.

SHEN, Y. R. **The principles of nonlinear optics**. New York: J. Wiley, 1984.

SHETTIGAR, S.; UMESH, G.; CHANDRASEKHARAN, K.; KALLURAYA, B. Third order nonlinear optical properties and two photon absorption in newly synthesized phenyl sydnone doped polymer. **Synth. Met.** 157, pp. 142-146, 2007.

SHETTIGAR, S.; UMESH, G.; CHANDRASEKHARAN, K.; SAROJINI, B. K.; NARAYANA, B. Studies on third-order nonlinear optical properties of chalcone derivatives in polymer host. **Opt. Mater.** 30, pp. 1297-1303, 2008.

SLEPKOV, A. D.; HEGMANN, F. A.; EISLER, S.; ELLIOTT, E.; TYKWINSKI, R. R. “The surprising nonlinear optical properties of conjugated polyyne oligomers. **J. Chem. Phys.** 120(15), pp. 6807–6810, 2004.

STADLER, S.; BOURHILL, G.; BRAUCHLE, C. Problems Associated with Hyper-Rayleigh Scattering as a Means to the Second-Order Polarizability of Organic Chromophores. **J. Phys. Chem.** 100, pp. 6927-6934, 1996.

STRYLAND, E. W. VAN; SHEIK-BAHAE, M. **Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials**. New York: Marcel Dekker, 1998.

SURESH, S.; ARIVUOLI, D. Nanomaterials for Nonlinear Optical (NLO) Applications: A Review. **Rev. Adv. Mater. Sci.** 30, pp. 243– 253, 2012.

SUTHERLAND, R. L., **Handbook of Nonlinear Optics**. New York: Marcel Dekker, 2003.

SYLLA, M.; GIFFARD, M.; MABON, G.; CUBILLAN, N.; CASTELLANO, O.; HERNANDEZ, J.; SOSGUN, H.; PHU, X. N. Theoretical and Experimental Study of Optical Second Harmonic Generation in New Chiral Thiolates Salts. **Chem. Phys.** 330, pp. 387-393, 2006.

TERHUNE, R. W.; MAKER, P. D.; SAVAGE, C. M. Measurements of nonlinear light scattering. **Phys. Rev. Lett.** 14, pp. 681-684, 1965.

TORRES, E. M.; JUNIOR, L. A.; GEORG, H. C.; CASTRO, M. A.; FONSECA, T. L. The influence of geometry relaxation in solution on the first hyperpolarizability of mesoionic compounds. **Chem. Phys. Lett.** 736, p. 136798, 2019.

VIVANCOS, A.; SEGARRA, C.; ALBRECHT, M. Mesoionic and Related Less Heteroatom-Stabilized N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Catalysis, and Other Applications. **Chem. Rev.** 118, pp. 9493-9586, 2018.

WANG, M.; HU, X.; BERATAN, D.; YANG, W. Designing molecules by optimizing potentials, **J. Am. Chem. Soc.** 128, pp. 3228–3232, 2006.

WEERAWARNE, D. L. ; GAO, X. ; GAETA, A. L. ; SHIM, B. Higher-order nonlinearities revisited and their effect on harmonic generation. **Phys. Rev. Lett.** 114, p. 093901, 2015.

ZHENG, D. Q.; SU, W. A.; YE, Q. H.; AND SHEN, W. Z. Controllable nonlinear refraction characteristics in hydrogenated nanocrystalline silicon. **J. Appl. Phys.** 115, p. 053510, 2014.

ZHOU, W. H.; KUEBLER, S. M.; BRAUN, K.L.; YU, T.Y.; CAMMACK, J.K.; OBER, C.K.; PERRY, J.W.; AND MARDER, S.R., **Science** 296, pp. 1106-1109, 2002.

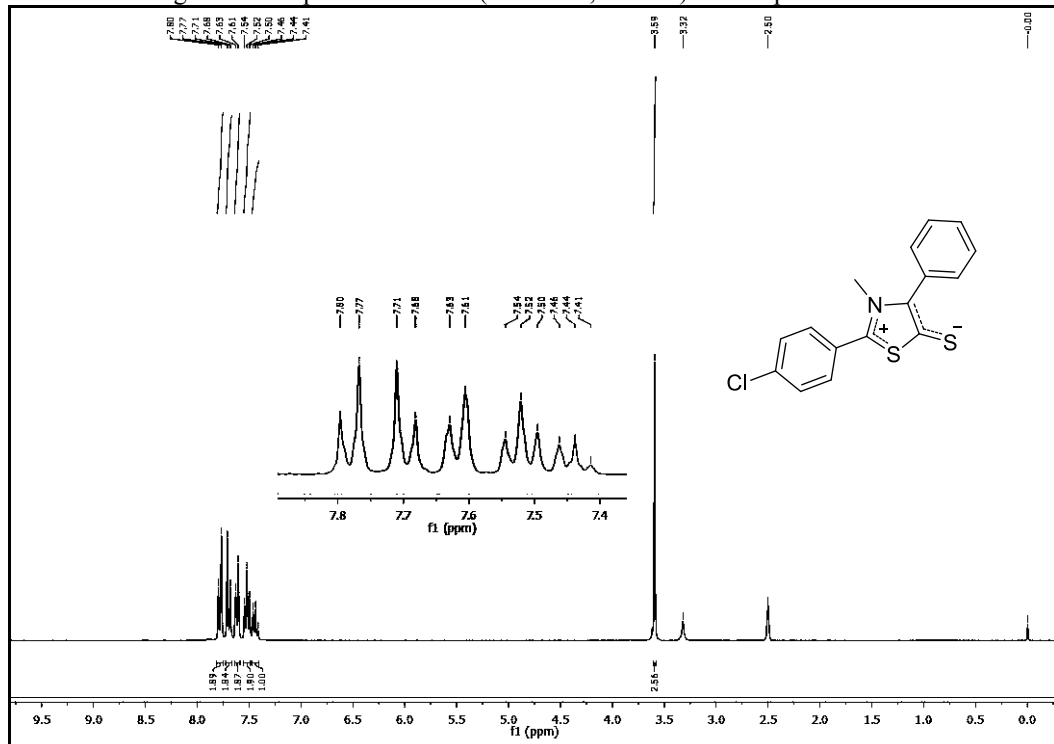
ZHOU, J.; KUZYK, M. G.; WATKINS, D.S. Pushing the hyperpolarizability to the limit. **Opt. Letter** 31(19), pp. 2891–2893, 2006.

ZHOU, J.; SZAFRUGA, U. B.; WATKINS, D. S.; KUZYK, M. G. Optimizing potential energy functions for maximal intrinsic hyperpolarizability. **Phys. Rev. A** 76(5), p. 053831, 2007.

ZHOU, J.; KUZYK, M. G. Intrinsic hyperpolarizabilities as a figure of merit for electro-optic molecules, **J. Phys. Chem.** 112, pp. 7978–7982, 2008.

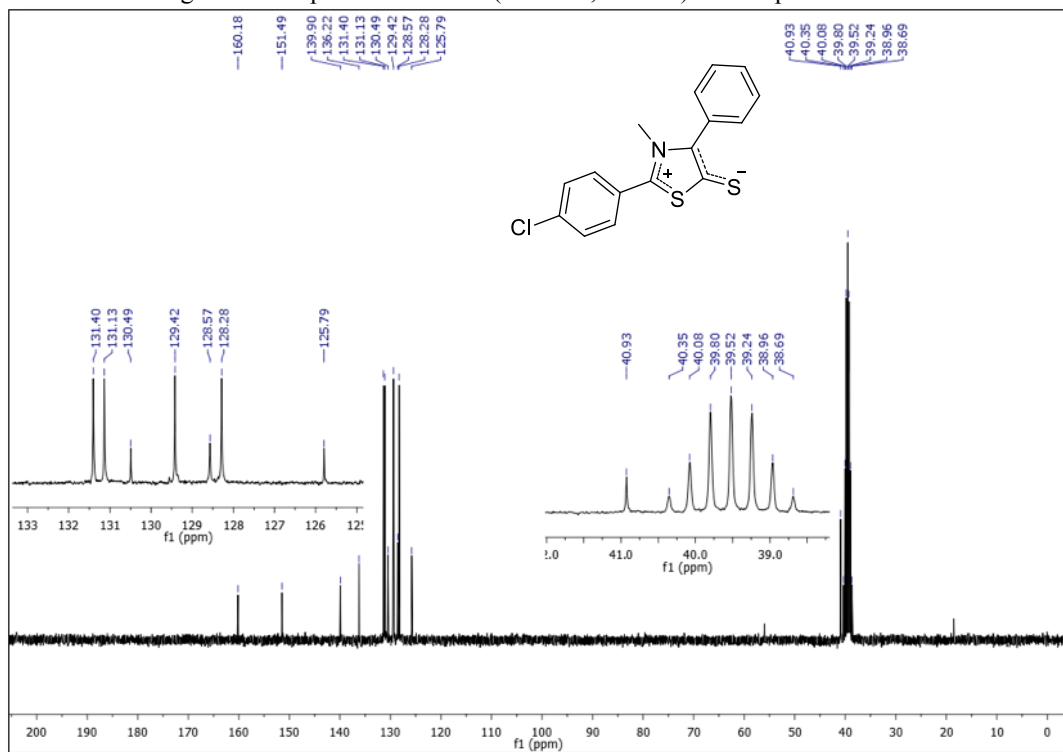
APÊNDICE A – EXPERIMENTAL

Figura 35 - Espectro ^1H RMN (300 MHz, DMSO) do composto MIC-1.



Fonte: O autor (2023).

Figura 36 - Espectro ^{13}C RMN (75 MHz, DMSO) do composto MIC-1.



Fonte: O autor (2023).

Figura 37 - Espectro FTIR (KBr) do composto MIC-1.

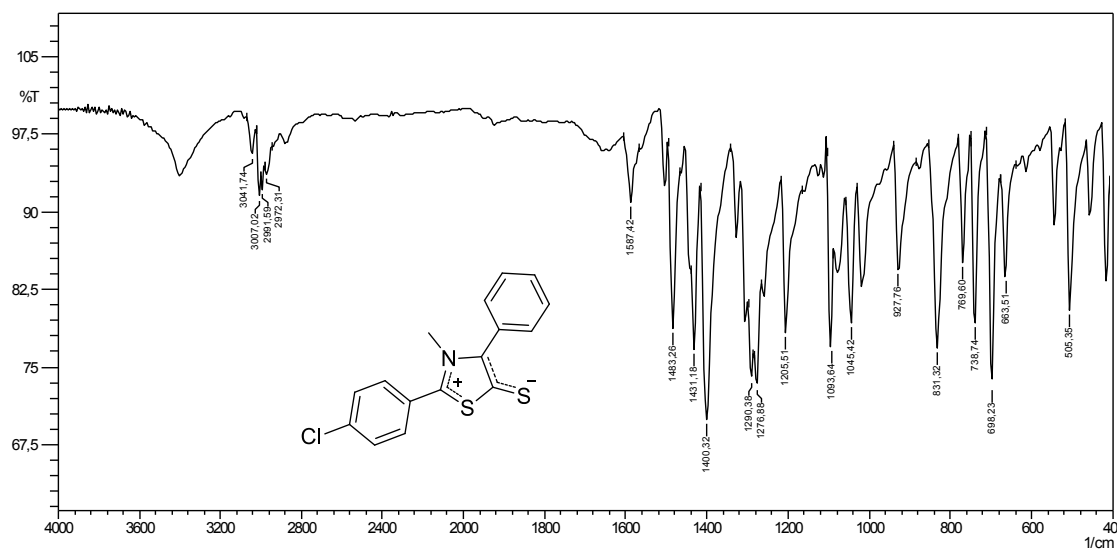
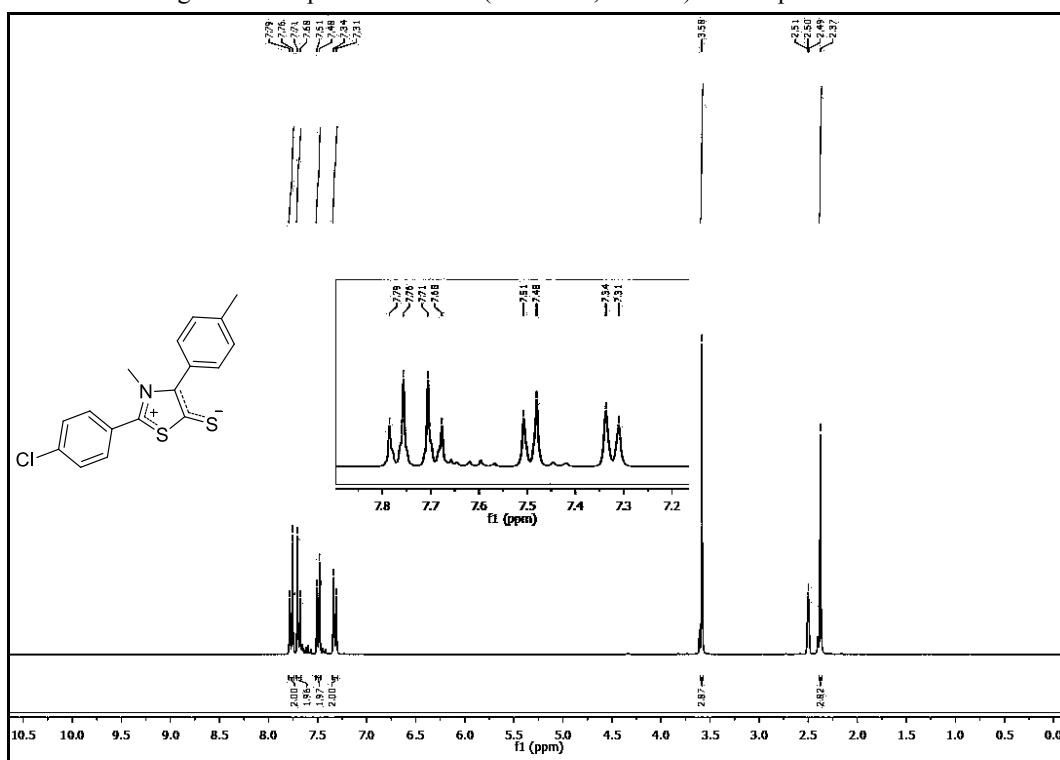
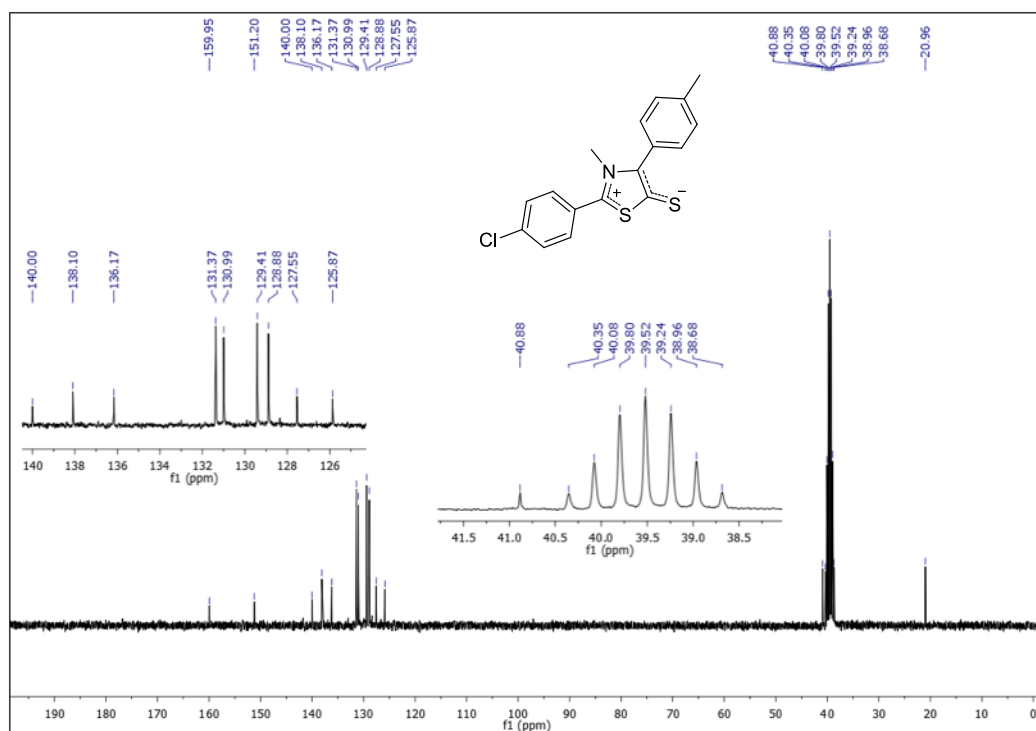
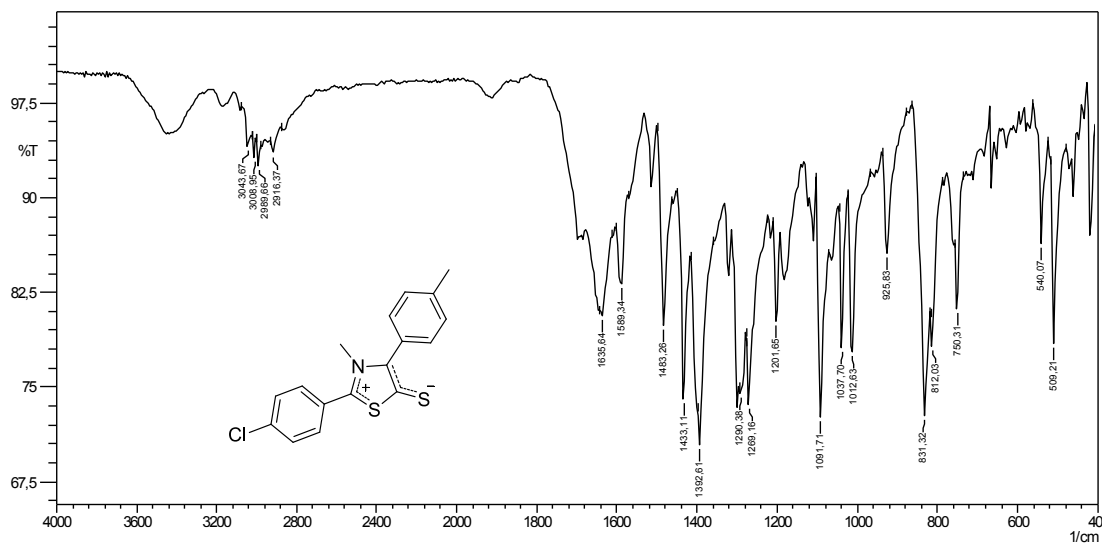
Figura 38 - Espectro ^1H RMN (300 MHz, DMSO) do composto MIC-2.

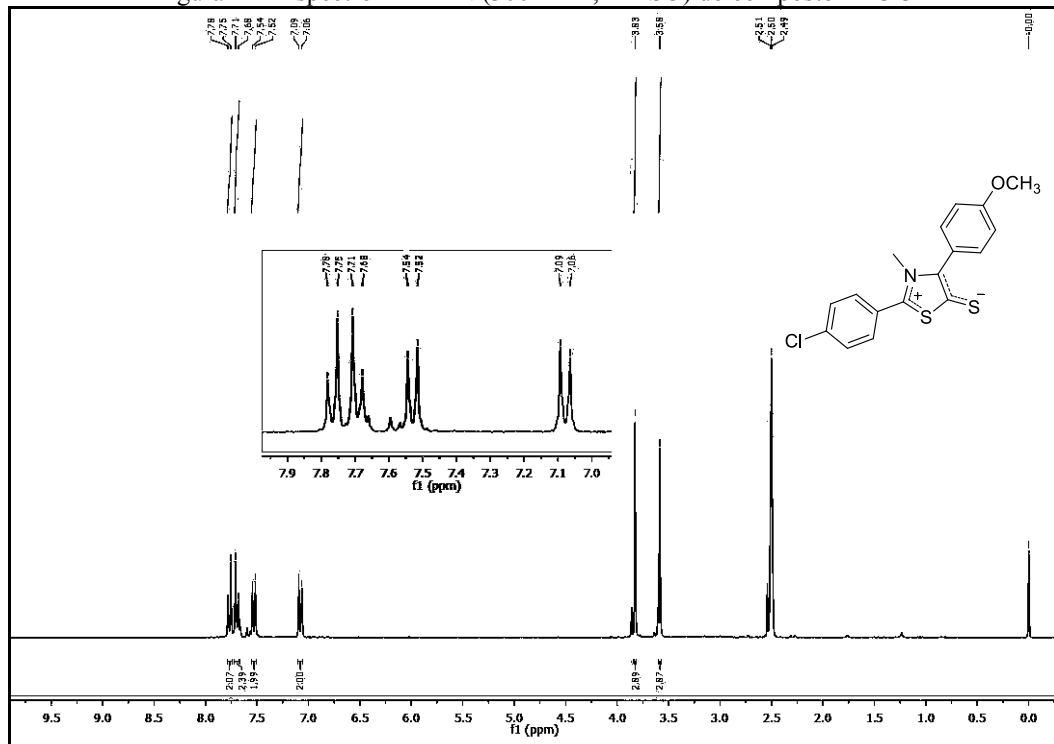
Figura 39 - Espectro ^{13}C RMN (75 MHz, DMSO) do composto MIC-2.

Fonte: O autor (2023).

Figure 40 - Espectro FTIR (KBr) do composto MIC-2.

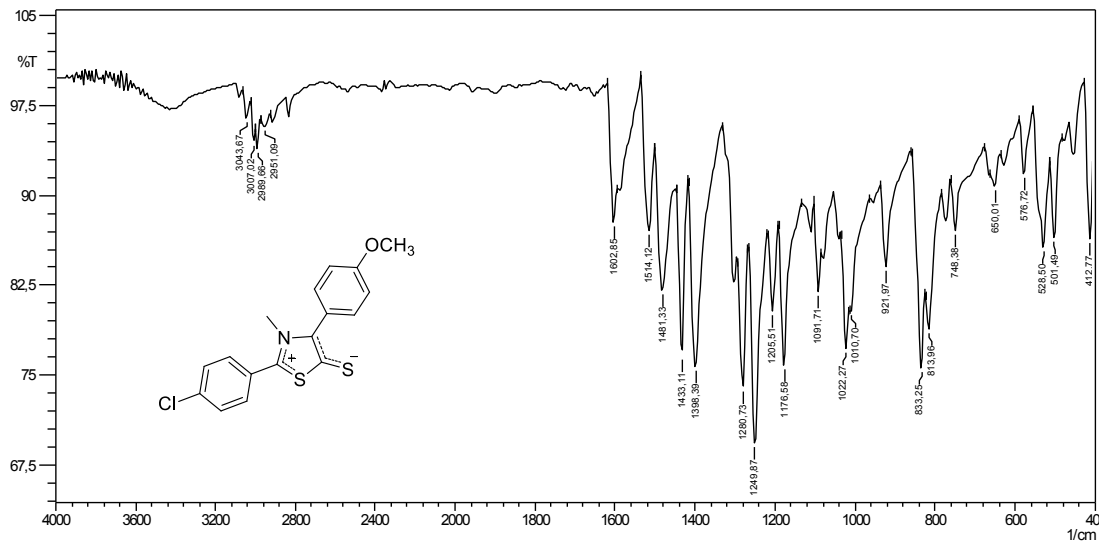


Fonte: O autor (2023).

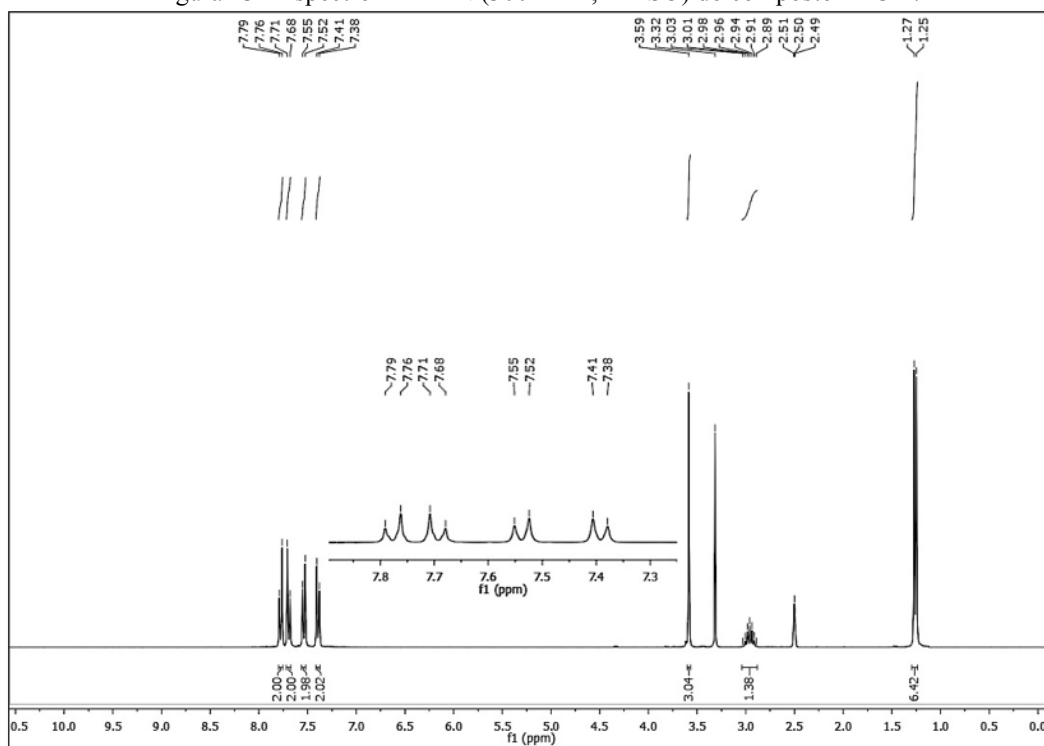
Figura 41 - Espectro ^1H RMN (300 MHz, DMSO) do composto MIC-3

Fonte: O autor (2023).

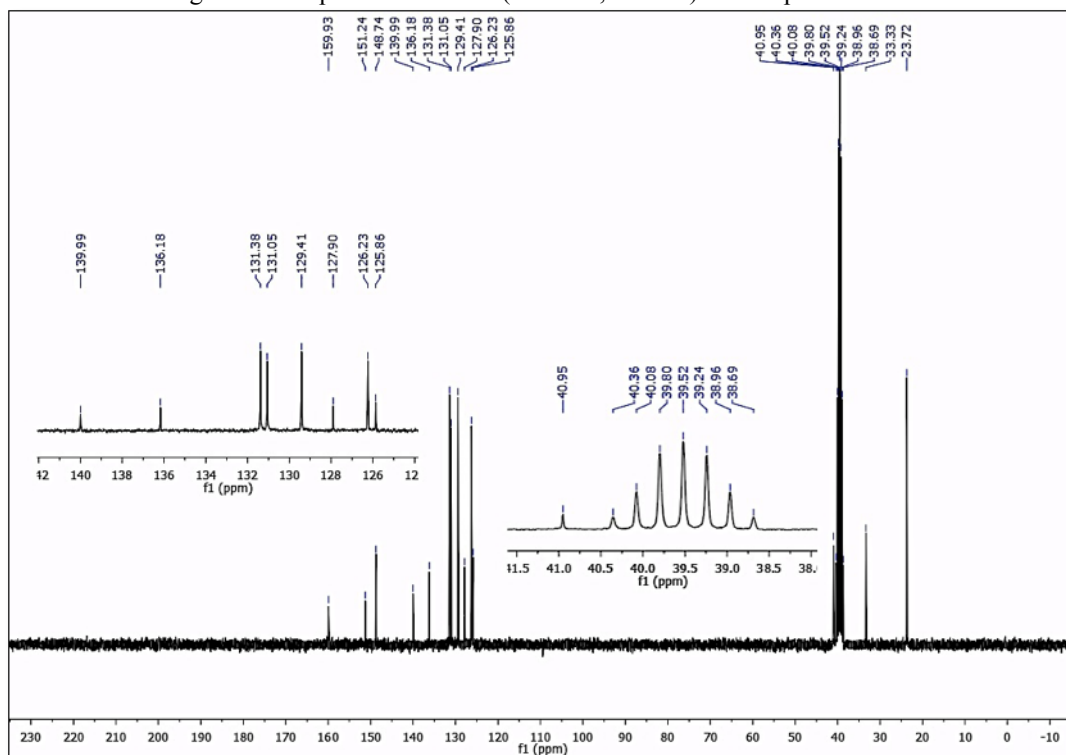
Figure 42 - Espectro FTIR (KBr) do composto MIC-3.



Fonte: O autor (2023).

Figura 43 - Espectro ^1H RMN (300 MHz, DMSO) do composto MIC-4.

Fonte: O autor (2023).

Figura 44 - Espectro ^{13}C RMN (75 MHz, DMSO) do composto MIC-4.

Fonte: O autor (2023).

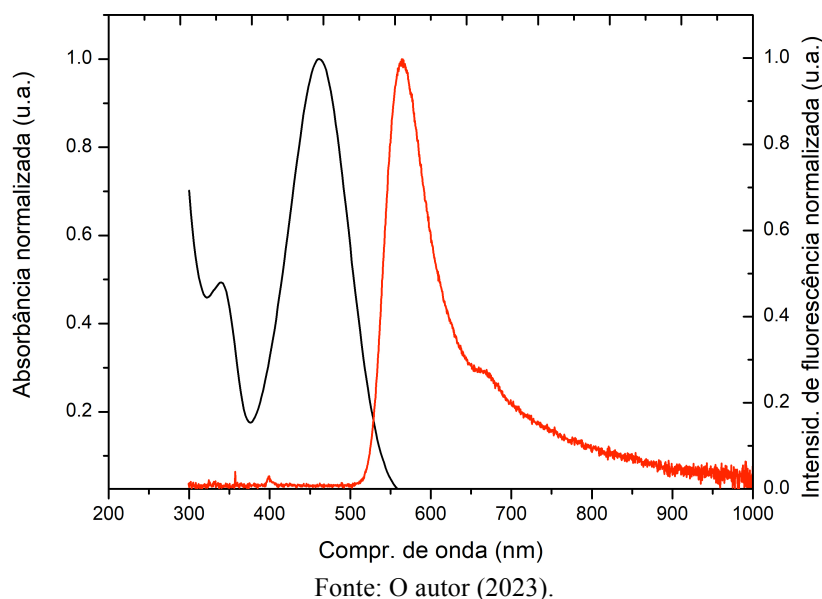
APÊNDICE B – ESTUDO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE MESOIÔNICOS DO GRUPO 1,3-TIAZÓLIO-5-TIOLATO (EM ANDAMENTO)

Em trabalhos recentes, MICs de variados grupos tem sido investigados quanto às suas propriedades luminescentes e potenciais aplicações em sistemas biológicos, medicina (ELTYSHEV *et al.*, 2022) e no desenvolvimento de dispositivos ópticos (HU *et al.*, 2021; HUANG *et al.*, 2022). Estudos de fluorescência induzida por 2PA de MICs do grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato foram realizados há duas décadas (RAKOV *et al.*, 2000; RAKOV *et al.*, 2001) mas, sem uma abordagem voltada a caracterizações ópticas lineares dessas moléculas. Este apêndice descreve os resultados iniciais de um trabalho sobre as propriedades luminescentes de mesoiônicos do grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato (Fig. 22), que permanecem pouco exploradas experimentalmente. Seguem medidas de absorção linear e de fluorescência de MIC-2 dissolvido em DMSO.

A Fig. 45 mostra os espectros de absorção e emissão de MIC-2 dissolvido em DMSO à temperatura ambiente. Conforme medidas anteriores (seção 6.2), observa-se bandas de absorção no intervalo de 370 a 550 nm (sendo a banda de absorção mais forte centrada em 461 nm). Observa-se, também, uma janela de transparência para comprimentos de onda maiores que 550 nm. Em trabalho recente, Liu *et al.* (2020) mostraram, teoricamente, que a absorção de baixa energia para os compostos mesoiônicos MIC-1, MIC-2 e MIC-3 são atribuídas a transições de pares de orbitais n e orbitais ligantes π , nos anéis mesoiônicos, para orbitais antiligantes π^* localizados nos anéis mesoiônicos e unidades de benzeno conectadas aos grupos aceptores de elétrons; ou seja, excitações eletrônicas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Mostraram, também, que a participação pouco efetiva dos grupos doadores e aceptores de elétrons nesse processo justifica o fato de que essas moléculas, que diferem entre si pelos grupos doadores, apresentam espectros de absorção UV-Vis extremamente semelhantes entre si, em concordância com as medidas de absorção linear descritas na seção 6.2.

Os mesoiônicos sintetizados neste estudo são sólidos de coloração avermelhada, e suas soluções em DMSO têm bandas de emissão tipicamente localizadas nas regiões do verde e vermelho do espectro. O espectro de emissão de MIC-2 (Fig. 45) tem banda fortemente centrada em 565 nm, obtida a partir de excitação em 400 nm. Os espectros de emissão foram medidos utilizando um fluorímetro Fluoromax Horiba.

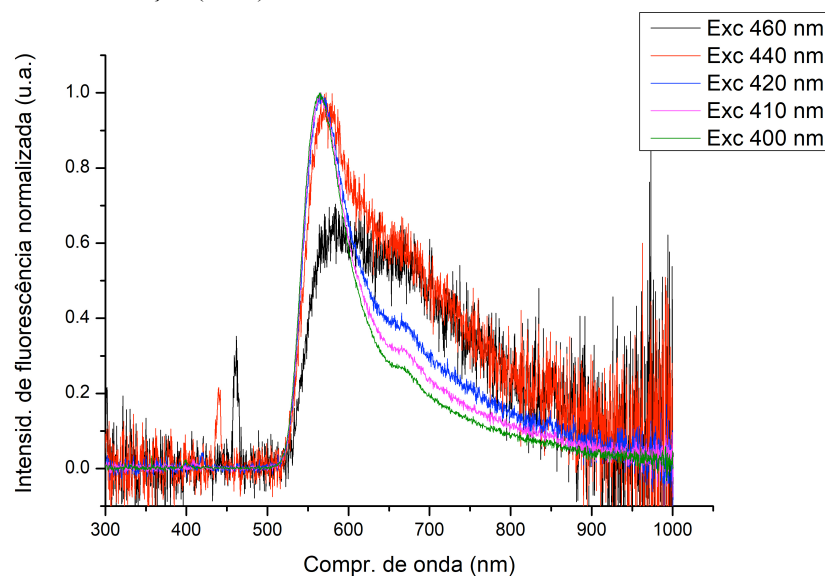
Figura 45 - Espectros normalizados de absorção linear (curva preta) e emissão de fluorescência (curva vermelha) de solução de MIC-2 em DMSO, com concentração de $3.0 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ à temperatura ambiente. A banda de emissão foi obtida a partir de excitação em 400 nm.



A Fig. 46 apresenta espectros de emissão decorrentes de excitação no intervalo de 360 a 460 nm. Considerando que o comprimento de onda de emissão máximo em 565 nm está relacionado à excitação em 400 nm, temos o indicativo de que o pico de absorção (em 461 nm) está deslocado em relação ao de excitação, com um deslocamento de Stokes de 165 nm. Como os mesoiônicos estudados são cromóforos do tipo D- π -A (sendo D e A os grupos doador e aceitador, respectivamente), a natureza dipolar de moléculas populando estados excitados em solventes polares leva a uma forte interação dipolo-dipolo entre o cromóforo e o solvente. De acordo com ERANDE *et al.* (2017), grandes deslocamentos de Stokes podem ser atribuídos a estados excitados polarizados, mesmo em solventes não polares; com o aumento da polaridade do solvente, aumenta extensivamente o deslocamento Stokes.

Com a variação do comprimento de onda de excitação (Fig. 46), observa-se um deslocamento incomum da banda de emissão para o vermelho. Na próxima etapa deste estudo, será investigada a influência de solventes de várias polaridades na absorção eletrônica e espectros de fluorescência de mesoiônicos do grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato, inclusive, eventuais deslocamentos da banda de emissão com a variação da energia de excitação.

Figura 46 - Espectros de emissão normalizados de MIC-1 em DMSO, com concentração de $3.0 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$. O comprimento de onda de excitação (EXC) está no intervalo de 400-460 nm.



Fonte: O autor (2023).

APÊNDICE C – BIOGRAFIA ACADÊMICA

O autor possui graduação em Licenciatura em Física pela Universidade Federal do Ceará (2003), em Bacharelado em Física pela Universidade Federal do Ceará (2004) e Mestrado em Física pela Universidade Federal de Pernambuco (2007). Tem experiência na área de Física, com ênfase em Física da Matéria Condensada, e desenvolveu trabalhos voltados para temas como difração de raios-x em materiais cristalinos e propriedades ópticas de meios desordenados. Atualmente, desenvolve Tese de Doutorado em Ciência de Materiais voltada para o estudo das propriedades ópticas não lineares de mesoiônicos, sob a orientação do Prof^o. Dr. Cid B. de Araújo. Desde 2011, pertence ao quadro permanente de docentes do Instituto Federal da Paraíba (IFPB).

PUBLICAÇÕES E CONFERÊNCIAS (DURANTE O DOUTORADO)

Publicações

1. BARBOSA-SILVA, R.; NOGUEIRA, M. A. M.; SOUZA, H. D. S.; LIRA, B. F.; DE ATHAYDE-FILHO, P. F.; DE ARAÚJO, C. B. First Hyperpolarizability of 1,3-Thiazolium-5-Thiolates Mesoionic Compounds. **J. Phys. Chem. C** 123, pp. 677-683, 2019.
2. NOGUEIRA, M. A. M.; REYNA, A. S.; SOUZA, H. D. S.; LIRA, B. F.; ATHAYDE-FILHO, P. F.; AND DE ARAÚJO, C. B. Nonlinear Refraction, Excited State Absorption, and Multiphoton Absorption of 1,3-Thiazolium-5-thiolate Mesoionic Compound. **J. Phys. Chem. B** 127, pp. 7018–7026, 2023.

Conferências

1. BARBOSA-SILVA, R.; NOGUEIRA, M. A. M.; SOUZA, H. D. S.; LIRA, B. F.; DE ATHAYDE-FILHO, P. F.; DE ARAÚJO, C. B. **Hyper-Rayleigh scattering from mesoionic compounds**. THE XVII BRAZILIAN MRS MEETING, Natal-RN, 2018.
2. NOGUEIRA, M. A. M.; REYNA, A. S.; SOUZA, H. D. S.; LIRA, B. F.; DE ATHAYDE-FILHO, P. F.; DE ARAÚJO, C. B. **Nonlinear refraction, saturated absorption and reverse saturated absorption of mesoionic compounds in the pico- and femto-second regimes**. XXXIV ENCONTRO DE FÍSICOS DO NORTE E NORDESTE, Maceió-AL, 2019.
3. NOGUEIRA, M. A. M.; REYNA, A. S.; SOUZA, H. D. S.; LIRA, B. F.; DE ATHAYDE-FILHO, P. F.; DE ARAÚJO, C. B. **Nonlinear Refraction, Excited State Absorption and**

Multiphoton Absorption of 1,3-Thiazolium-5-Thiolate Mesoionic Compound. REUNIÃO REGIONAL DO INSTITUTO NACIONAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE FOTÔNICA, Maceió-AL, 2023.