



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

TESE DE DOUTORADO

Modelagem Combinatória de Compostos com Valores
Elevados de Seção de Choque para
Absorção de Dois Fótons

Gustavo Laureano Coêlho de Moura

Recife, Pernambuco, Brasil

Maio de 2008



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

TESE DE DOUTORADO

Modelagem Combinatória de Compostos com Valores
Elevados de Seção de Choque para
Absorção de Dois Fótons

Tese apresentada ao Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Gustavo Laureano Coêlho de Moura

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Mayall Simas

Recife, Pernambuco, Brasil

Maio de 2008

Moura, Gustavo Laureano Coêlho de
Modelagem combinatória de compostos com
valores elevados de seção de choque para
absorção de dois fótons / Gustavo Laureano
Coêlho de Moura. - Recife : O Autor, 2008.
xxiv, 119 folhas : il., fig., tab.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2008.

Inclui bibliografia.

1. Química teórica. 2. Espectroscopia. 3.
Físico-química. 4. Óptica não-linear I. Título.

541

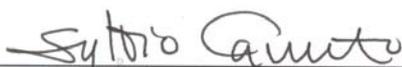
CDD (22.ed.) FQ2008-18

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:



Prof. Alfredo Mayall Simas
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



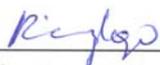
Prof. Sylvio Roberto Accioly Canuto
Instituto de Física
Universidade de São Paulo



Prof. Wagner Batista De Almeida
Departamento de Química
Universidade Federal de Minas Gerais



Prof. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Ricardo Luiz Longo
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

"Modelagem Combinatória de Compostos com Valores Elevados de Seção de Choque para Absorção de Dois Fótons".

por

Gustavo Laureano Coêlho de Moura

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
14 maio de 2008

Dedico esta tese aos meus pais, avós e a Socorro (*in memoriam*).

Agradecimentos

Aos meus pais, meus avós e meu irmão Guilherme por terem me dado suporte quando eu disse que passaria três anos sem ganhar bolsa.

Ao Prof. Alfredo Simas por ter me dado a chance de ser uma vez mais seu orientando e por tudo que ele me ensinou.

Ao Prof. Arnóbio Gama pela sua enorme ajuda ao me trazer de volta ao DQF para que eu fizesse meu doutorado.

Ao Prof. Ricardo Longo pelas vezes em que eu bati à sua porta ou o parei nos corredores para fazer perguntas.

Ao Prof. Oscar Malta pelas sugestões feitas durante o meu exame de qualificação.

A todos os professores do DQF que ajudaram na minha formação como pesquisador em química.

Ao Prof. Sérgio Galembeck por ter me ajudado nos meus primeiros passos trabalhando em química computacional.

Às Dras. Leila Vasconcelos e Jane Lemos por terem me ajudado a superar muitos problemas e por me ajudarem a ter o foco necessário para terminar esta tese.

Aos colegas de grupo Gerd, Ricardo, Carol, Dimitri, Thiago e Agrinaldo que à sua maneira me ajudaram.

Aos inúmeros colegas que não pararam de perguntar quando seria a minha defesa.

À CAPES pelo ano de bolsa concedida.

Resumo

A absorção de dois fótons por moléculas orgânicas possui muitas aplicações tecnológicas importantes, fazendo a modelagem teórica e a síntese de novas moléculas com valores elevados de seção de choque para absorção de dois fótons, $\delta(\omega)$, atividades muito necessárias.

A absorção de dois fótons é um processo óptico não-linear proporcional à parte imaginária da segunda hiperpolarizabilidade dinâmica da molécula, $\text{Im}\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$. Nos nossos cálculos de $\delta(\omega)$ empregamos uma versão truncada, $\gamma_{ijkl}^{\text{TP}}$, da componente da hiperpolarizabilidade que contribui para absorção de dois fótons, juntamente com uma expressão simplificada, porém exata, para a componente negativa da hiperpolarizabilidade, γ_{ijkl}^{N} . Através de simulações numéricas, demonstra-se que esta equação truncada produz resultados de $\delta(\omega)$ que são praticamente iguais aos obtidos utilizando-se a equação não-truncada longe da condição de dupla ressonância. Também são descritas algumas propriedades desta equação de soma sobre estados.

Motivados pela proposta recente de que a inclusão de defeitos carregados positivamente na estrutura de uma molécula aumenta o valor máximo da sua seção de choque para absorção de dois fótons, δ_{max} , decidimos explorar a separação de cargas intrínseca dos anéis mesoiônicos do tipo A para realizar um estudo de modelagem molecular combinatória de novos sistemas com valores elevados de δ_{max} . Os anéis mesoiônicos são betaínas mesoméricas heterocíclicas conjugadas isoconjugadas a diânions de hidrocarbonetos pares não-alternantes.

Para obter os valores das energias e dipolos de transição, necessários para o cálculo de δ_{max} , foram realizados cálculos de interação de configuração (CI)

com o Hamiltoniano semi-empírico INDO/S. Antes dos cálculos CI as geometrias das moléculas são otimizadas com o método semi-empírico AM1. O procedimento computacional é validado e mostra-se que, incluindo apenas excitações simples no CI, somos capazes de obter valores, dos comprimentos de onda de absorção de um e dois fótons e da seção de choque para absorção de dois fótons, apropriados para a realização de estudos de modelagem molecular de sistemas para aplicações envolvendo a absorção de dois fótons.

Nos estudos combinatórios são analisados compostos orgânicos contendo tanto arranjos dipolares quanto quadrupolares de anéis mesoiônicos. É mostrado que os arranjos dipolares não apresentam valores de $\delta_{\max.}$ muito elevados. Para os compostos contendo arranjos quadrupolares de dois anéis mesoiônicos, é mostrado que os valores mais elevados de $\delta_{\max.}$ são obtidos para sistemas nos quais estes anéis estão ligados pela suas regiões catiônicas à ponte poliênica. Também é mostrado que, no caso destes arranjos quadrupolares, os maiores valores de $\delta_{\max.}$ não são necessariamente obtidos para as pontes poliênicas mais longas. É mostrado que, no caso de compostos contendo anéis mesoiônicos, é importante prestar-se atenção à distância entre os picos de absorção de um e dois fótons na hora de escolher os compostos mais promissores para síntese.

Neste trabalho é mostrado que compostos orgânicos incorporando anéis mesoiônicos são bons candidatos para sistemas com grandes seções de choque para absorção de dois fótons.

Palavras-chave: modelagem molecular combinatória, óptica não-linear, anéis mesoiônicos.

Abstract

The absorption of two photons by organic molecules has many important technological applications, making the theoretical design and the synthesis of new molecules with large values of the cross-section for the absorption of two photons, $\delta(\omega)$, much needed activities.

The absorption of two photons is a nonlinear optical process proportional to the imaginary part of the second dynamic hyperpolarizability of the molecule, $\text{Im}\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$. In our calculations of $\delta(\omega)$, we employ a truncated version, $\gamma_{ijkl}^{\text{TP}}$, of the component of the hyperpolarizability that contributes to the absorption of two photons, together with a simplified, but still exact, expression for the negative component of the hyperpolarizability, γ_{ijkl}^{N} . Through numerical simulations it is shown that this truncated equation yields values of $\delta(\omega)$ that are nearly identical to the ones obtained using the non-truncated equation when far from the double resonance condition. Some properties of this sum over states equation are also described.

Motivated by the recent proposal that the inclusion of positively charged defects in the structure of a molecule increases the maximum value of its cross-section for the absorption of two photons, $\delta_{\text{max.}}$, we decided to exploit the intrinsic charge separation of type A mesoionic rings to perform a study of combinatorial molecular design of new systems with large values of $\delta_{\text{max.}}$. The mesoionic rings are conjugated heterocyclic mesomeric betaines, isoconjugate with even non-alternant hydrocarbon dianions.

To obtain the values of the energies and transition dipoles, needed for the calculation of $\delta_{\text{max.}}$, we performed configuration interaction (CI) calculations with the semiempirical INDO/S Hamiltonian. Prior to the CI calculations, the

geometries of the molecules were optimized with the semiempirical AM1 methodology. The computational procedure has been validated and it is shown that, including only single excitations in the CI, we are capable of obtaining values for the wavelengths for the absorption of one and two photons, as well as cross-sections for the absorption of two photons that are appropriate for performing molecular design of systems for applications involving two-photon absorption.

In the combinatorial studies, we analyzed organic compounds containing both dipolar and quadrupolar arrangements of mesoionic rings. Our results indicate that the dipolar arrangements do not have very large values of $\delta_{\max.}$. For compounds with quadrupolar arrangements of two mesoionic rings, our results further indicate that the largest values of $\delta_{\max.}$ are obtained for systems where these rings are connected through their cationic regions to the polyenic bridge. We also show that, for these quadrupolar arrangements, the largest values of $\delta_{\max.}$ are not necessarily obtained for the longest polyenic bridges. Moreover, for compounds containing mesoionic rings, it is very important to pay attention to the distance between the one-photon and two-photon absorption peaks when choosing compounds most promising for synthesis.

We conclude that organic compounds incorporating mesoionic rings are good candidates for systems with large values of cross-section for the absorption of two photons.

Keywords: combinatorial molecular modeling, nonlinear optics, mesoionic rings.

Sumário

Lista de Símbolos.....	xi
Lista de Tabelas.....	xv
Lista de Figuras.....	xx
1- Introdução.....	1
1.1- O Processo de Absorção de Dois Fótons.....	1
1.2- Moléculas Orgânicas para Absorção de Dois Fótons.....	3
1.3- As Betaínas Mesoméricas Heterocíclicas.....	5
1.4- Os Compostos Mesoioônicos.....	9
2- O Cálculo da Seção de Choque.....	11
2.1- Aproximações de Dois e Três Níveis.....	15
2.2- Propriedades das Equações SOS.....	19
2.2.1- Componente Negativa.....	20
2.2.2- Sistema-Modelo Dipolar.....	24
2.2.3- Sistema-Modelo Quadrupolar.....	28
3- Procedimento Computacional.....	38
3.1- Validação do Procedimento Computacional.....	39
3.2- Análise Via Aproximação de Três Níveis.....	51
4- Estudos Combinatórios com Anéis Mesoioônicos.....	54
4.1- Arranjos Dipolares.....	54
4.1.1- Efeito de Grupos Aromáticos Ligados ao Anel Mesoioônico.....	54
4.1.2- Efeito do Grupamento Exocíclico.....	61
4.1.3- Efeito dos Substituintes A e B do Anel.....	66
4.1.4- Efeito de Grupos Doadores e Aceitadores de Elétrons.....	70
4.1.5- Interação do Anel Mesoioônico com Grupos Doadores e Aceitadores de Elétrons.....	76

4.2- Arranjos Quadrupolares.....	83
4.2.1- Convergência de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} . com o Tamanho do CIS	83
4.2.2- Efeito de Grupos Doadores e Aceitadores de Elétrons.....	86
4.2.3- Efeito do Anel Mesoioônico.....	93
4.2.4- Efeito do Comprimento da Cadeia Poliênica.....	97
5- Conclusões.....	107
6- Perspectivas Futuras.....	110
7- Bibliografia.....	114

Lista de Símbolos

α	Polarizabilidade.
β	Primeira hiperpolarizabilidade.
$\beta(0)$	Primeira hiperpolarizabilidade estática.
c	Velocidade da luz.
ΔE	Distância entre os picos de absorção de um e dois fótons.
$\Delta\mu_p$	Varição do momento de dipolo entre os estados p e f .
$\delta(\omega)$	Seção de choque para absorção de dois fótons de frequência ω .
$\delta_{\max.}$	Máxima seção de choque para absorção de dois fótons.
δ^N e δ^{neg}	Seção de choque obtida de $\text{Im } \gamma^N$.
$\delta_{\text{aprox}}^{neg}$	Valores aproximados de δ^{neg} .
δ^D	Seção de choque obtida de $\text{Im } \gamma^D$.
$\delta_{\max.}^D$	Valor máximo de δ^D .
$\delta_{\max.}^{D+N}$	Valor de $\delta_{\max.}^D$ corrigido por δ^N .
$\delta_{\max.}^{2L}$	Seção de choque obtida de $\text{Im } \gamma^{\max, 2L}$.
δ^Q	Seção de choque obtida de $\text{Im } \gamma^Q$.
$\delta_{\max.}^Q$	Valor máximo de δ^Q .

δ_{\max}^{Q+N}	Valor de δ_{\max}^Q corrigido por δ^N .
δ_{\max}^{3L}	Seção de choque obtida de $\text{Im}\gamma^{\max,3L}$.
$\delta^{corr.} = \delta^{3L} + \delta^{neg}$	
E^i	Efeitos principais obtidos na análise via planejamento fatorial.
$E_{pf} = \hbar\omega_{pf}$	Energia do estado excitado p .
E_{\max}^{tpa}	Energia dos dois fótons absorvidos no máximo de absorção de dois fótons.
E_{\max}^D	Energia dos dois fótons absorvidos no máximo de absorção de dois fótons para um sistema dipolar.
E_{\max}^Q	Energia dos dois fótons absorvidos no máximo de absorção de dois fótons para um sistema quadrupolar.
E_{peak}^Q	Posição do máximo de menor energia de δ^Q .
ε	Fator de dissintonia.
f	Estado fundamental.
Γ_p	Fator de amortecimento do estado excitado p .
γ_{ijkl}	Segunda hiperpolarizabilidade.
$\langle \gamma \rangle$	Média esférica de γ .
γ^{cut}	Termos de γ que não contribuem para a absorção de dois fótons..
γ^{TP}	Componente de γ que contribui mais significativamente para a absorção de dois fótons.

γ^D	Contribuição dipolar de γ^{TP} .
γ^Q	Contribuição quadrupolar de γ^{TP} .
γ^N	Componente negativa de γ .
\hbar	Constante de Planck dividida por 2π .
$\Gamma^{i\dots j}$	Interação entre os efeitos obtidos na análise via planejamento fatorial.
$\text{Im } \gamma^{\text{max},D}$	Valor máximo da parte imaginária de γ para um sistema dipolar.
$\text{Im } \gamma^{\text{max},2L}$	Valor máximo da parte imaginária de γ na aproximação de dois níveis.
$\text{Im } \gamma^{\text{max},Q}$	Valor máximo da parte imaginária de γ para um sistema quadrupolar.
$\text{Im } \gamma^{\text{max},3L}$	Valor máximo da parte imaginária de γ na aproximação de três níveis.
$\text{Im } \gamma^{\text{max},neg}$	Valor da parte imaginária da componente negativa de γ no máximo de absorção de dois fótons.
$\text{Im } \gamma^{\text{aprox},neg}$ e $\text{Im } \gamma^{\text{aprox},neg'}$	Valores aproximados de $\text{Im } \gamma^{\text{max},neg}$.
i, j, k, l	Índices cartesianos x, y e z .
K	Constante na equação de soma sobre estados (SOS).
L	Fator de campo local.
λ_{opa}	Comprimento de onda de absorção de um fóton.
λ_{tpa}	Comprimento de onda de absorção de dois fótons.

M	Valores médios obtidos na análise via planejamento fatorial.
μ_{op}^i	Momento do dipolo de transição na direção i entre os estados o e p .
$\bar{\mu}_{op}^i = \mu_{op}^i - \mu_{ff}^i \delta_{op}$	Na equação de soma sobre estados, $\bar{\mu}_{pp}^i$ é a diferença de momento de dipolo permanente entre os estados p e f
N_{eff}	Número efetivo de elétrons π .
n	Índice de refração.
o, q	Estados excitados que absorvem um fóton.
p	Estado excitado que absorve dois fótons.
$P(j, k, l; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$	Operador de permutação.
ω	Frequência da radiação incidente.
$\Omega_{pf} = \omega_{pf} - \sqrt{-1} \Gamma_p$	

Lista de Tabelas

- Tabela 3.1.** Comprimento de onda (em nm) para absorção de um fóton (λ_{opa}) para as moléculas da figura 3.1. Os resultados experimentais foram obtidos por Rumi e colaboradores³⁹. 41
- Tabela 3.2.** Comprimento de onda (em nm) para absorção de dois fótons (λ_{ipa}) para as moléculas da figura 3.1. Os resultados experimentais (tanto com pulsos de nanossegundos quanto com pulsos picossegundos) e os cálculos MRD-CI foram obtidos por Rumi e colaboradores³⁹. 43
- Tabela 3.3.** Seção de choque de absorção de dois fótons máxima ($\delta_{max.}$) para as moléculas da figura 3.1. Os resultados experimentais (tanto com pulsos de nanossegundos quanto com pulsos picossegundos) e os cálculos MRD-CI foram obtidos por Rumi e colaboradores³⁹. Os valores estão em unidades de Göppert-Mayer. (1GM= 10^{-50} cm⁴.s/fóton) 44
- Tabela 3.4.** Número de orbitais ocupados e desocupados para as moléculas da figura 3.1. 48
- Tabela 3.5.** Comprimento de onda (em nm) para absorção de um fóton (λ_{opa}) para as moléculas da figura 3.1 em função do número M de orbitais incluídos no cálculo CIS. Um valor de M representa a inclusão dos M orbitais ocupados de energia mais alta e dos M orbitais desocupados de energia mais baixa. A última linha é para o caso em que são incluídos todos os orbitais mostrados na tabela 3.4. 48
- Tabela 3.6.** Comprimento de onda (em nm) para absorção de dois fótons (λ_{ipa}) para as moléculas da figura 3.1 em função do número M de orbitais incluídos no cálculo CIS. Um valor de M representa a inclusão dos M orbitais ocupados de energia mais alta e dos M orbitais desocupados de energia mais baixa. A última linha é para o caso em que são incluídos todos os orbitais mostrados na tabela 3.4. 49
- Tabela 3.7.** Seção de choque de absorção de dois fótons máxima ($\delta_{max.}$) para as moléculas da figura 3.1 em função do número M de orbitais incluídos no cálculo CIS. Um valor de M representa a inclusão dos M orbitais ocupados de energia mais alta e dos M orbitais desocupados de energia mais baixa. A última linha é para o caso em que são incluídos todos os orbitais mostrados na tabela 3.4. Os valores estão em unidades de Göppert-Mayer. (1GM= 10^{-50} cm⁴s/fóton) 50
- Tabela 3.8.** Análise via aproximação de três níveis para as moléculas da figura 3.1. As energias dos estados excitados (E_{of} e E_{pf}) estão em eV, as normas dos dipolos de transição (μ_{fo} e μ_{op}) em Debye e os valores das seções de choque (δ^{3L} , δ^{neg} , $\delta^{corr.}$ e δ_{aprox}^{neg}) em unidades de Göppert-Mayer. (1GM= 10^{-50} cm⁴s/fóton) 51

Tabela 4.1. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{max.}$ para todas as possíveis combinações de grupamentos metila (Me) e fenila (Ph) ligados aos anéis mesoiônicos com a estrutura (20).	56
Tabela 4.2. Resultados da análise dos valores de λ_{opa} , em nm, da tabela 4.1 via planejamento fatorial.	58
Tabela 4.3. Resultados da análise dos valores de $\delta_{max.}$, em GM, da tabela 4.1 via planejamento fatorial.	60
Tabela 4.4. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{max.}$ obtidos quando variamos os grupos A, B e Z para a combinação de substituintes R ¹ igual a CH ₃ e R ³ igual a Ph.	62
Tabela 4.5. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{max.}$ obtidos quando variamos os grupos A, B e Z para a combinação de substituintes R ¹ igual a Ph e R ³ igual a CH ₃ .	63
Tabela 4.6. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{max.}$ obtidos quando variamos os grupos A, B e Z para a combinação de substituintes R ¹ igual a Ph e R ³ igual a Ph.	64
Tabela 4.7. Valores médios de $\delta_{max.}$, em GM, obtidos das tabelas 4.4 a 4.6 quando fixamos o grupamento exocíclico Z e variamos os substituintes A e B do anel. Os resultados estão organizados em função dos substituintes em R ¹ e R ³ . A última coluna é o valor médio para cada grupo exocíclico e a última linha o valor médio para cada combinação de R ¹ e R ³ .	65
Tabela 4.8. Valores médios de $\delta_{max.}$, em GM, obtidos das tabelas 4.4 a 4.6 quando fixamos o substituinte A do anel e variamos B e Z. Os resultados estão organizados em função dos substituintes em R ¹ e R ³ . A última coluna é o valor médio para cada substituinte em A.	66
Tabela 4.9. Valores médios de $\delta_{max.}$, em GM, obtidos das tabelas 4.4 a 4.6 quando fixamos o substituinte B do anel e variamos A e Z. Os resultados estão organizados em função dos substituintes em R ¹ e R ³ . A última coluna é o valor médio para cada substituinte em B.	67
Tabela 4.10. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{max.}$ obtidos quando conectamos um grupo doador ou aceitador de elétrons na posição <i>para</i> do grupamento fenila da combinação R ¹ igual a CH ₃ e R ³ igual a Ph. Para efeito de comparação, também estão incluídos os resultados obtidos para o grupamento fenila sem doador ou aceitador de elétrons.	71
Tabela 4.11. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{max.}$ obtidos quando conectamos um grupo doador ou aceitador de elétrons na posição <i>para</i> do grupamento fenila da combinação R ¹ igual a Ph e R ³ igual a CH ₃ . Para efeito de comparação, também estão incluídos os resultados obtidos para o grupamento fenila sem doador ou aceitador de elétrons.	72

Tabela 4.12 Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{max.}$ obtidos quando conectamos grupos doadores ou aceitadores de elétrons na posição <i>para</i> dos grupamentos fenila da combinação R ¹ igual a Ph e R ³ igual a Ph. Também estão incluídos resultados nos quais os grupamentos fenila não estão ligados a doadores ou aceitadores de elétrons.	73
Tabela 4.13. Valores médios de $\delta_{max.}$, em GM, obtidos das tabelas 4.10 a 4.12 para cada uma das três combinações de R ¹ e R ³ com doadores ou aceitadores de elétrons. A última coluna é o valor médio para cada combinação de R ¹ e R ³ .	75
Tabela 4.14. Valores médios de $\delta_{max.}$, em GM, obtidos das tabelas 4.12 para pares de grupos doadores e aceitadores de elétrons ligados às posições R ¹ e R ³ da combinação R ¹ igual a Ph e R ³ igual a Ph.	75
Tabela 4.15. Valores médios de $\delta_{max.}$, em GM, obtidos da tabela 4.10 quando fixamos o substituinte A do anel e variamos o substituinte B para cada grupo doador ou aceitador de elétrons na posição R ³ para a combinação de substituintes R ¹ igual a CH ₃ e R ³ igual a Ph. A última linha é o valor médio para cada substituinte na posição A independentemente do grupo na posição R ³ .	76
Tabela 4.16. Valores médios de $\delta_{max.}$, em GM, obtidos da tabela 4.10 quando fixamos o substituinte B do anel e variamos o substituinte A para cada grupo doador ou aceitador de elétrons na posição R ³ para a combinação de substituintes R ¹ igual a CH ₃ e R ³ igual a Ph. A última linha é o valor médio para cada substituinte na posição B independentemente do grupo na posição R ³ .	77
Tabela 4.17. Valores médios de $\delta_{max.}$, em GM, obtidos da tabela 4.11 quando fixamos o substituinte A do anel e variamos o substituinte B para cada grupo doador ou aceitador de elétrons na posição R ¹ para a combinação de substituintes R ¹ igual a Ph e R ³ igual a CH ₃ . A última linha é o valor médio para cada substituinte na posição A independentemente do grupo na posição R ¹ .	77
Tabela 4.18. Valores médios de $\delta_{max.}$, em GM, obtidos da tabela 4.11 quando fixamos o substituinte B do anel e variamos o substituinte A para cada grupo doador ou aceitador de elétrons na posição R ¹ para a combinação de substituintes R ¹ igual a Ph e R ³ igual a CH ₃ . A última linha é o valor médio para cada substituinte na posição B independentemente do grupo na posição R ¹ .	78
Tabela 4.19. Valores médios de $\delta_{max.}$, em GM, obtidos da tabela 4.12 quando fixamos o substituinte A do anel e variamos o substituinte B para cada combinação de grupos doadores ou aceitadores de elétrons nas posições R ¹ e R ³ . A última linha é o valor médio para cada substituinte na posição A independentemente dos grupos nas posições R ¹ e R ³ .	81

Tabela 4.20. Valores médios de $\delta_{\max.}$, em GM, obtidos da tabela 4.12 quando fixamos o substituinte B do anel e variamos o substituinte A para cada combinação de grupos doadores ou aceitadores de elétrons nas posições R^1 e R^3 . A última linha é o valor médio para cada substituinte na posição B independentemente dos grupos nas posições R^1 e R^3 .	81
Tabela 4.21. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{\max.}$ obtidos para sistemas do tipo $D - B - D$ com $R = \text{Ph-NH}_2$ e $n=2$.	87
Tabela 4.22. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{\max.}$ obtidos para sistemas do tipo $D - B - D$ com $R = \text{Ph}$ e $n=2$.	88
Tabela 4.23. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{\max.}$ obtidos para sistemas do tipo $D - B - D$ com $R = \text{Ph-NO}_2$ e $n=2$.	89
Tabela 4.24. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{\max.}$ obtidos para sistemas do tipo $A - B - A$ com $R = \text{Ph-NH}_2$ e $n=2$.	90
Tabela 4.25. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{\max.}$ obtidos para sistemas do tipo $A - B - A$ com $R = \text{Ph}$ e $n=2$.	91
Tabela 4.26. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{\max.}$ obtidos para sistemas do tipo $A - B - A$ com $R = \text{Ph-NO}_2$ e $n=2$.	92
Tabela 4.27. Valores médios de $\delta_{\max.}$, em GM, obtidos das tabelas 4.21 a 4.26 para cada um dos grupos R ligados aos sistemas do tipo $D - B - D$ e $A - B - A$ com $n=2$.	86
Tabela 4.28. Valores médios de $\delta_{\max.}$, em GM, obtidos das tabelas 4.21 a 4.26 quando fixamos o grupamento exocíclico Z e variamos os substituintes A e B do anel para sistemas do tipo $D - B - D$ e $A - B - A$ com $n=2$.	93
Tabela 4.29. Valores médios de $\delta_{\max.}$, em GM, obtidos das tabelas 4.21 a 4.26 quando fixamos o substituinte A e variamos os grupos B e Z para sistemas do tipo $D - B - D$ e $A - B - A$ com $n=2$.	94
Tabela 4.30. Valores médios de $\delta_{\max.}$, em GM, obtidos das tabelas 4.21 a 4.26 quando fixamos o substituinte B e variamos os grupos A e Z para sistemas do tipo $D - B - D$ e $A - B - A$ com $n=2$.	95
Tabela 4.31. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{\max.}$ obtidos para estruturas do tipo (25) com comprimento da cadeia poliênica (n) variável.	99
Tabela 4.32. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{\max.}$ obtidos para estruturas do tipo (26) com comprimento da cadeia poliênica (n) variável.	100

Tabela 4.33. Análise via aproximação de três níveis para as moléculas com o anel 1,3-tiazólio-5-olato (NCH₃,S,O) com a estrutura (26). As energias dos estados excitados estão em eV, as normas dos dipolos de transição em Debye e as seções de choque para absorção de dois fótons em unidades de Göppert-Mayer. (1GM=10⁻⁵⁰ cm⁴s/fóton)

103

Tabela 4.34. Análise via aproximação de três níveis para as moléculas com o anel 1,3-tiazólio-4-olato (S,NCH₃, O) com a estrutura (25). As energias dos estados excitados estão em eV, as normas dos dipolos de transição em Debye e as seções de choque para absorção de dois fótons em unidades de Göppert-Mayer. (1GM=10⁻⁵⁰ cm⁴s/fóton)

103

Lista de Figuras

- Figura 1.1.** a) Representações diagramáticas dos processos de (a) absorção de dois fótons e (b) geração de segundo harmônico óptico. 1
- Figura 1.2.** Exemplos de moléculas atualmente estudadas para absorção de dois fótons. A molécula (1) é dipolar³⁵, a estrutura (2) é quadrupolar simétrica⁴⁰, a estrutura (3) é um exemplo de molécula bidimensional⁴⁴ e a molécula (4) é octopolar⁴⁸. 4
- Figura 1.3.** Exemplos de betaínas mesoméricas heterocíclicas conjugadas (moléculas (5) a (12)) e *N*-ilidas conjugadas (moléculas (13) e (14)). 6
- Figura 1.4.** Exemplos de betaínas mesoméricas heterocíclicas com conjugação cruzada (moléculas (15) e (16)) e de betaínas mesoméricas heterocíclicas com conjugação pseudocruzada (moléculas (17) e (18)). 7
- Figura 1.5.** a) representação dos anéis mesoiônicos estudados nesta tese segundo a definição mais recente de compostos mesoiônicos do tipo A⁶⁵, os grupos A e B podem ser substituídos por O, S ou NR e o grupo Z poder ser substituído O, S, NR ou CR₂; b) representação da molécula (7) segundo a definição mais recente de compostos mesoiônicos do tipo A. 10
- Figura 2.1.** Sistemas-modelo de (a) três e (b) dois níveis utilizados para estudar as propriedades das equações SOS. O modelo de três níveis representa uma transição em um sistema com simetria de inversão (quadrupolar) e o de dois níveis uma transição em um sistema sem simetria de inversão (dipolar). 19
- Figura 2.2.** a) Parte imaginária de γ_{xxxx}^N versus ω para diferentes valores de E_{of} . A linha tracejada é para $E_{of} = 2,0\text{eV}$, a linha contínua para $E_{of} = 3,5\text{eV}$ e a linha pontilhada para $E_{of} = 5,0\text{eV}$. b) Superposição das três curvas da parte (a). 21
- Figura 2.3.** a) Comparação entre os valores de $\text{Im}\gamma_{xxxx}^N$ obtidos utilizando-se as equações 15 (linha contínua), 16 (linha tracejada) e 17 (linha pontilhada) em função da energia dos dois fótons absorvidos (E_{max}^{tpa}) para $E_{of} = 3,5\text{eV}$. b) δ^N versus ω para diferentes valores de E_{of} . A linha tracejada é para $E_{of} = 2,0\text{eV}$, a linha contínua para $E_{of} = 3,5\text{eV}$ e a linha pontilhada para $E_{of} = 5,0\text{eV}$. 23
- Figura 2.4.** a) Parte imaginária de γ_{xxxx}^D versus ω para diferentes valores de E_{pf} . b) Parte imaginária de $\gamma_{xxxx}^{\text{cut}}$ versus ω para diferentes valores de E_{pf} . A linha tracejada é para $E_{pf} = 3,0\text{eV}$, a linha contínua para $E_{pf} = 3,5\text{eV}$ e a linha pontilhada para $E_{pf} = 4,0\text{eV}$. 25

Figura 2.5. a) δ^D versus ω para diferentes valores de E_{pf} . b) Detalhe da região de absorção de dois fótons de δ^D versus ω para diferentes valores de E_{pf} . A linha tracejada é para $E_{pf} = 3,0\text{eV}$, a linha contínua para $E_{pf} = 3,5\text{eV}$ e a linha pontilhada para $E_{pf} = 4,0\text{eV}$.

26

Figura 2.6. a) Superposição das três curvas de δ^D da figura 2.5b. A linha tracejada é para $E_{pf} = 3,0\text{eV}$, a linha contínua para $E_{pf} = 3,5\text{eV}$ e a linha pontilhada para $E_{pf} = 4,0\text{eV}$. b) Comparação entre os valores de δ_{max}^D obtidos do sistema-modelo de dois níveis (linha contínua), os valores do sistema-modelo de dois níveis corrigido pela componente negativa $\delta_{\text{max}}^{D+N}$ (linha tracejada) e o valor de δ_{max}^{2L} obtido da aproximação de dois níveis (linha pontilhada). Nesta figura E_{max}^D é a energia dos dois fótons absorvidos.

27

Figura 2.7. a) Parte imaginária de γ_{xxx}^Q versus ω para diferentes combinações de E_{of} e E_{pf} com $\varepsilon = 2,5\text{eV}$. b) Parte imaginária de $\gamma_{\text{xxx}}^{\text{cut}}$ versus ω para diferentes combinações de E_{of} e E_{pf} com $\varepsilon = 2,5\text{eV}$. A linha tracejada é para $E_{of} = 3,0\text{eV}$ e $E_{pf} = 3,5\text{eV}$, a linha contínua para $E_{of} = 3,5\text{eV}$ e $E_{pf} = 4,5\text{eV}$ e a linha pontilhada para $E_{of} = 4,0\text{eV}$ e $E_{pf} = 5,5\text{eV}$.

29

Figura 2.8. a) Parte imaginária de γ_{xxx}^Q versus ω para diferentes valores de E_{pf} com $E_{of} = 3,5\text{eV}$. b) δ^Q versus ω para diferentes valores de E_{pf} com $E_{of} = 3,5\text{eV}$. A linha tracejada é para $E_{pf} = 4,5\text{eV}$ ($\varepsilon = 2,5\text{eV}$), a linha contínua para $E_{pf} = 5,0\text{eV}$ ($\varepsilon = 2,0\text{eV}$) e a linha pontilhada para $E_{pf} = 5,5\text{eV}$ ($\varepsilon = 1,5\text{eV}$).

31

Figura 2.9. a) δ^Q versus ω para diferentes valores de E_{pf} com $E_{of} = 3,5\text{eV}$. b) δ^{cut} versus ω para diferentes valores de E_{pf} com $E_{of} = 3,5\text{eV}$. A linha cinza é para $E_{pf} = 6,4\text{eV}$ ($\varepsilon = 0,6\text{eV}$), a linha pontilhada para $E_{pf} = 6,6\text{eV}$ ($\varepsilon = 0,4\text{eV}$), a linha tracejada para $E_{pf} = 6,8\text{eV}$ ($\varepsilon = 0,2\text{eV}$) e a linha contínua para $E_{pf} = 7,0\text{eV}$ ($\varepsilon = 0\text{eV}$).

32

Figura 2.10. a) Comparação entre a energia dos dois fótons absorvidos (E_{max}^Q) e a posição do máximo de δ^Q de menor energia (E_{peak}^Q). A linha pontilhada é uma reta de coeficiente angular unitário. b) Comparação entre os valores de δ_{max}^Q obtidos do sistema-modelo de três níveis (linha contínua), os valores de δ_{max}^{3L} obtidos da aproximação de três níveis (linha pontilhada) e os valores corrigidos pela componente negativa $\delta_{\text{max}}^{Q+N}$ (linha tracejada). Nesta figura E_{max}^Q é a energia dos dois fótons absorvidos. Para fazer estas curvas utilizamos $E_{of} = 3,5\text{eV}$.

33

Figura 3.1. Moléculas selecionadas para testar o procedimento computacional utilizado no nosso trabalho. Os valores de $\delta_{\max.}$, λ_{opa} e λ_{tpa} foram determinados tanto experimentalmente quanto computacionalmente por Rumi e colaboradores³⁹. 40

Figura 3.2. Comparação entre os valores experimentais e calculados de λ_{tpa} para a série homóloga da figura 3.1: a) valores obtidos pelo nosso procedimento CIS e b) valores obtidos por Rumi e colaboradores³⁹ com o seu procedimento MRD-CI. 46

Figura 3.3. Comparação entre os valores experimentais e calculados de $\delta_{\max.}$ para a série homóloga da figura 3.1: a) valores obtidos pelo nosso procedimento CIS e b) valores obtidos por Rumi e colaboradores³⁹ com o seu procedimento MRD-CI. 47

Figura 3.4. a) Gráfico do valor calculado da seção de choque $\delta_{\max.}$ em função do comprimento da cadeia poliênica n para as moléculas da figura 3.1. b) Comparação entre os valores da seção de choque obtidos pela aproximação de três níveis (δ^{3L}) e os valores de $\delta_{\max.}$ calculados utilizando-se os cem estados excitados de energia mais baixa. 52

Figura 4.1. a) Gráfico do valor calculado da seção de choque $\delta_{\max.}$ versus a distância calculada ΔE entre os picos de absorção de um e dois fótons para as moléculas com a combinação de substituintes R^1 igual a CH_3 e R^3 igual a Ph. b) Moléculas mais promissoras para síntese escolhidas a partir do gráfico da parte (a). 68

Figura 4.2. a) Gráfico do valor calculado da seção de choque $\delta_{\max.}$ versus a distância calculada ΔE entre os picos de absorção de um e dois fótons para as moléculas com a combinação de substituintes R^1 igual a Ph e R^3 igual a CH_3 . b) Moléculas mais promissoras para síntese escolhidas a partir do gráfico da parte (a). 69

Figura 4.3. a) Gráfico do valor calculado da seção de choque $\delta_{\max.}$ versus a distância calculada ΔE entre os picos de absorção de um e dois fótons para as moléculas com a combinação de substituintes R^1 igual a Ph e R^3 igual a Ph. b) Moléculas mais promissoras para síntese escolhidas a partir do gráfico da parte (a). 69

Figura 4.4. a) Gráfico do valor calculado da seção de choque $\delta_{\max.}$ versus a distância calculada ΔE entre os picos de absorção de um e dois fótons para os olatos (Z igual a O) com a combinação de substituintes R^1 igual a CH_3 e R^3 igual a Ph com grupos doadores ou aceitadores de elétrons ligados ao grupamento fenila. b) Moléculas mais promissoras para síntese escolhidas a partir do gráfico da parte (a). 79

Figura 4.5. a) Gráfico do valor calculado da seção de choque $\delta_{\max.}$ versus a distância calculada ΔE entre os picos de absorção de um e dois fótons para os olatos (Z igual a O) com a combinação de substituintes R^1 igual a Ph e R^3 igual a CH_3 com grupos doadores ou aceitadores de elétrons ligados ao grupamento fenila. b) Moléculas mais promissoras para síntese escolhidas a partir do gráfico da parte (a). 79

Figura 4.6. a) Gráfico do valor calculado da seção de choque δ_{\max} versus a distância calculada ΔE entre os picos de absorção de um e dois fótons para os olatos (Z igual a O) com a combinação de substituintes R¹ igual a Ph e R³ igual a Ph com grupos doadores ou aceitadores de elétrons ligados aos grupamentos fenila. b) Moléculas mais promissoras para síntese escolhidas a partir do gráfico da parte (a). 82

Figura 4.7. Estruturas das três moléculas com arranjos quadrupolares que possuem o maior número de orbitais. 84

Figura 4.8. a) Variação dos comprimentos de onda λ_{opa} e λ_{tpa} calculados em função de M . b) Gráfico da razão entre os valores de δ_{\max} calculados para cada valor de M e o valor obtido para o máximo valor M utilizado. M é o máximo número de orbitais ocupados e desocupados incluídos na janela de excitação CIS, para as moléculas mostradas na figura 4.7. Os quadrados são para (Q1), os triângulos para (Q2) e os círculos para (Q3). Em (a) os símbolos sólidos são para λ_{opa} e os vazados para λ_{tpa} . 85

Figura 4.9. a) Gráfico do valor calculado da seção de choque δ_{\max} versus a distância calculada ΔE entre os picos de absorção de um e dois fótons para as moléculas com o arranjo quadrupolar $A - B - A$. b) Molécula mais promissora para síntese escolhida a partir do gráfico da parte (a). 96

Figura 4.10. a) Gráfico do valor calculado da seção de choque δ_{\max} versus a distância calculada ΔE entre os picos de absorção de um e dois fótons para as moléculas com o arranjo quadrupolar $D - B - D$. b) Molécula mais promissora para síntese escolhida a partir do gráfico da parte (a). 96

Figura 4.11. Moléculas marcadas nas figuras 4.9 e 4.10 que possuem os mais elevados valores de δ_{\max} e valores pequenos de ΔE . 97

Figura 4.12. Gráficos de δ_{\max} em função do comprimento da cadeia poliênica (n) para os sistemas com o arranjo quadrupolar (25). 101

Figura 4.13. Gráficos de δ_{\max} em função do comprimento da cadeia poliênica (n) para os sistemas com o arranjo quadrupolar (26). 102

Figura 4.14. Comparação entre os valores de δ_{\max} e δ^{corr} para (a) moléculas com o anel 1,3-tiazólio-5-olato (NCH₃,S,O) com a estrutura (26) (tabela 4.33) e (b) moléculas com o anel 1,3-tiazólio-4-olato (S,NCH₃, O) com a estrutura (25) (tabela 4.34). Os valores ao lado de cada ponto representam o comprimento da cadeia poliênica n . A reta de regressão na figura (b) foi obtida desconsiderando-se o ponto $n=2$. 105

Figura 4.15. Gráfico do valor calculado da seção de choque δ_{\max} versus a distância calculada ΔE entre os picos de absorção de um e dois fótons para as moléculas com arranjo quadrupolar com comprimento da cadeia poliênica n variável. a) arranjo $A - B - A$ e b) arranjo $D - B - D$. 106

Figura 4.16. Moléculas marcadas na figura 4.15 que não são interessantes para síntese devido a valores pequenos de ΔE .

106

Introdução

O objetivo deste trabalho de doutorado foi o de realizar um estudo teórico de modelagem molecular com vistas a propor compostos orgânicos com elevados valores de seções de choque para absorção de dois fótons, $\delta(\omega)$. Para realizar este estudo adotamos uma abordagem combinatória para gerar moléculas orgânicas que foram submetidas a cálculos de orbitais moleculares semi-empíricos para obtermos a seção de choque para absorção de dois fótons. Este trabalho foi, de certa forma, uma continuação dos estudos realizados durante o mestrado. Durante o mestrado, estudamos processos ópticos não-lineares de segunda ordem em compostos mesoiônicos do tipo A¹.

1.1- O Processo de Absorção de Dois Fótons

Em 1931, Maria Göppert-Mayer publicou um artigo² no qual ela demonstrava teoricamente a possibilidade de um processo no qual dois fótons podem combinar-se para produzir uma excitação eletrônica de energia maior do que a dos dois fótons isolados (figura 1.1a). O primeiro artigo, detalhando uma observação experimental deste processo de absorção simultânea de dois fótons



Figura 1.1. a) Representações diagramáticas dos processos de (a) absorção de dois fótons e (b) geração de segundo harmônico óptico.

em um cristal de $CaF_2:Eu^{+2}$, só apareceu em 1961³, logo após o desenvolvimento do laser. Neste mesmo ano também foi publicado um artigo⁴ descrevendo o primeiro experimento de geração de segundo harmônico óptico em quartzo. Na geração de segundo harmônico óptico, um feixe incidente de frequência ω interage com o material produzindo luz de frequência 2ω sem incorrer na absorção de luz (figura 1.1b). Os processos de absorção de dois fótons e geração de segundo harmônico óptico são não-lineares com respeito ao campo elétrico da radiação incidente. A eficiência do processo de geração de segundo harmônico óptico, que é um processo de segunda ordem, depende do valor da primeira hiperpolarizabilidade $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ da molécula. Os valores de $\delta(\omega)$ são normalmente reportados na unidade de Göppert-Mayer, GM, que é igual a $10^{-50} \text{cm}^4/\text{s}/\text{fóton}$.

Os processos de absorção de dois fótons e geração de segundo harmônico óptico possuem propriedades de simetria diferentes. A geração de segundo harmônico demanda materiais que não possuam simetria de inversão enquanto a absorção de dois fótons não possui restrições de simetria do material para ocorrer. Entretanto, a absorção de dois fótons possui regras de seleção diferentes das regras de seleção da mais comum absorção de um fóton. Em materiais com simetria de inversão, a absorção de um fóton só ocorre entre estados de paridades opostas ($g \leftrightarrow u$) enquanto a absorção de dois fótons necessita que os dois estados possuam a mesma paridade ($g \leftrightarrow g$ ou $u \leftrightarrow u$) para ocorrer. Assim, a princípio, diferentes estados excitados são acessíveis pelas absorções de um e dois fótons. No capítulo 2 será mostrado como esta regra de seleção é uma consequência direta do fato do valor de $\delta(\omega)$ ser diretamente proporcional ao quadrado do produto entre dois dipolos de transição, sendo um entre o estado fundamental e o estado que absorve um fóton e o outro entre o estado que absorve um fóton e o estado que absorve dois fótons.

A absorção de dois fótons por moléculas orgânicas encontra muitas

aplicações como, por exemplo, microfabricação em três dimensões⁵⁻⁹, armazenamento óptico de dados⁹⁻¹², limitadores ópticos¹³⁻¹⁷, terapia fotodinâmica¹⁸⁻²⁰ e microscopia de fluorescência²¹⁻²⁶. Outra aplicação recente do processo de absorção de dois fótons em moléculas orgânicas é o desenvolvimento de sensores nanoscópicos de metais²⁷⁻³¹, ânions fluoreto^{32, 33} ou pH^{31, 34} para uso em meio biológico. Estas aplicações utilizam (i) a dependência da probabilidade de absorção de dois fótons com o quadrado da intensidade do laser incidente, o que resulta em uma grande resolução espacial para o processo, e (ii) o fato de os fótons utilizados serem de comprimentos de onda onde a absorção de um fóton é muito fraca, o que garante uma maior penetração do feixe incidente de luz laser no material. A modelagem teórica e a síntese de novos materiais orgânicos com grandes seções de choque, $\delta(\omega)$, para absorção de dois fótons são, portanto, atividades urgentemente necessárias.

1.2- Moléculas Orgânicas para Absorção de Dois Fótons

A classe de moléculas mais importante para fenômenos ópticos não-lineares de segunda ordem (β) é a das moléculas dipolares do tipo doador-aceitador ($D-A$). Por outro lado, embora existam alguns estudos com moléculas dipolares^{35, 36}, estes não são os tipos de arquiteturas mais comumente empregadas para moléculas com grandes seções de choque para absorção de dois fótons. As arquiteturas mais comuns são os arranjos quadrupolares lineares simétricos ($D-A-D$ e $A-D-A$) nos quais a excitação da molécula induz a transferência de carga das extremidades da molécula para o seu centro (ou vice-versa)³⁷⁻⁴³. Outras arquiteturas que têm sido estudadas são as chamadas moléculas bidimensionais nas quais os elétrons π estão deslocalizados em duas dimensões^{44, 45}. As chamadas moléculas octopolares (D_3A ou DA_3) são uma classe especial de moléculas bidimensionais⁴⁶⁻⁴⁹. Também se encontram na literatura estudos envolvendo sistemas dendriméricos para absorção de dois

fótons⁵⁰⁻⁵². Alguns exemplos de moléculas que têm sido estudadas para o processo de absorção de dois fótons podem ser vistos na figura 1.2.

Em dois artigos recentes, M.G. Kuzyk^{53, 54} estudou os limites máximos fundamentais que $\delta(\omega)$ poderia atingir. Ele derivou uma equação na qual, dadas as energias de excitação para os dois primeiros estados excitados (E_{1f} e E_{2f}) e o número efetivo de elétrons π na molécula (N_{eff}), ele pode calcular o valor máximo teórico que a seção de choque para absorção de dois fótons poderia atingir para uma molécula com estas características. Ele testou o seu modelo para dados experimentais de E_{1f} , E_{2f} e N_{eff} e encontrou que, para todas as moléculas analisadas, o valor de $\delta(\omega)$ é, pelo menos, duas ordens de grandeza menor do que estes limites. Isto significa que ainda existe muito potencial da existência de novas moléculas com valores muito grandes de $\delta(\omega)$. O nosso trabalho é o de explorar estas possibilidades.

Recentemente H. Fujita e colaboradores propuseram que a introdução de defeitos carregados positivamente na estrutura de uma molécula aumenta, e

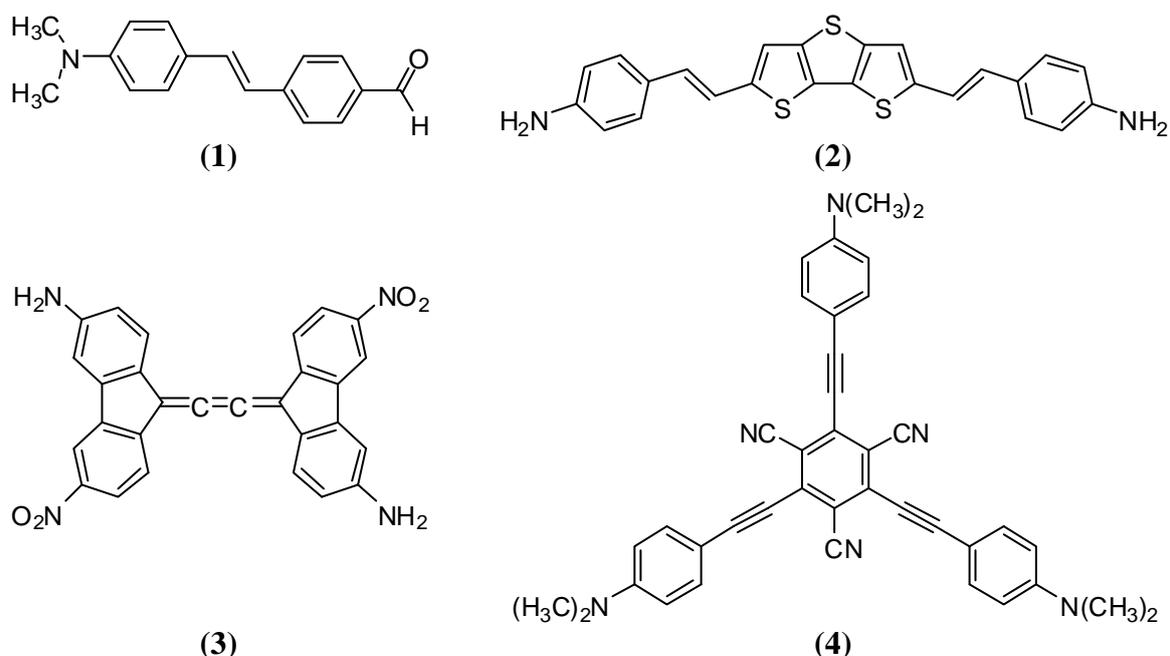


Figura 1.2. Exemplos de moléculas atualmente estudadas para absorção de dois fótons. A molécula (1) é dipolar³⁵, a estrutura (2) é quadrupolar simétrica⁴⁰, a estrutura (3) é um exemplo de molécula bidimensional⁴⁴ e a molécula (4) é octopolar⁴⁸.

muito, a sua seção de choque para absorção de dois fótons^{55, 56}. Eles originalmente atribuíram este efeito à diminuição da energia de transição e ao aumento do dipolo de transição entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado permitido da molécula. Ao aplicarem esta estratégia de design para compostos mais realistas, entretanto, R. Kishi e colaboradores passaram a atribuir este efeito ao aumento do dipolo de transição entre os estados de absorção de um e dois fótons^{57, 58}. Indiferentemente à sua origem, este aumento da seção de choque causado por defeitos catiônicos é uma realidade que foi comprovada experimentalmente por J. Kawamata e colaboradores⁵⁹.

Todas as moléculas neutras já estudadas até o momento com grandes valores de $\delta(\omega)$, têm em comum o fato de possuírem representações covalentes nas quais não há separação de cargas. No nosso trabalho, estamos estudando a seção de choque para absorção de dois fótons de moléculas mais realistas do que as originalmente estudadas por Fujita e colaboradores: estamos estudando as betaínas mesoméricas heterocíclicas.

1.3- As Betaínas Mesoméricas Heterocíclicas

As betaínas mesoméricas são moléculas orgânicas conjugadas neutras que só podem ser representadas por estruturas dipolares com as cargas positiva e negativa deslocalizadas pelo sistema de elétrons π ⁶⁰. É esta separação de cargas intrínseca das betaínas mesoméricas que nós estamos explorando. Existem dois tipos de betaínas mesoméricas: as acíclicas e as heterocíclicas. As betaínas mesoméricas acíclicas são sistemas do tipo 1,3-dipolo e 1,5-dipolo. Estes sistemas são normalmente apenas intermediários reativos. Exemplos de betaínas mesoméricas acíclicas são $R^1C\equiv N^+ - C^- R^2 R^3 \leftrightarrow R^1 C^- = N^+ = C R^2 R^3$ e $R^1 R^2 C = O^+ - N^- R^3 \leftrightarrow R^1 R^2 C^- - O^+ = N R^3$. No nosso trabalho estamos concentrando o foco nas betaínas mesoméricas heterocíclicas.

Existem quatro classes de betaínas mesoméricas heterocíclicas: as

conjugadas, as *N*-ilidas conjugadas (figura 1.3), as com conjugação cruzada e as com conjugação pseudocruzada (figura 1.4). Segundo Ollis e colaboradores⁶⁰ estas classes são definidas como:

As **betaínas mesoméricas heterocíclicas conjugadas** são moléculas nas quais as cargas positiva e negativa não estão restritas a regiões separadas do sistema de elétrons π da molécula. As cargas estão em conjugação mútua e ambas estão associadas ao mesmo sistema conjugado de elétrons π da molécula.

As ***N*-ilidas conjugadas** e compostos relacionados são uma subclasse das betaínas mesoméricas heterocíclicas conjugadas as

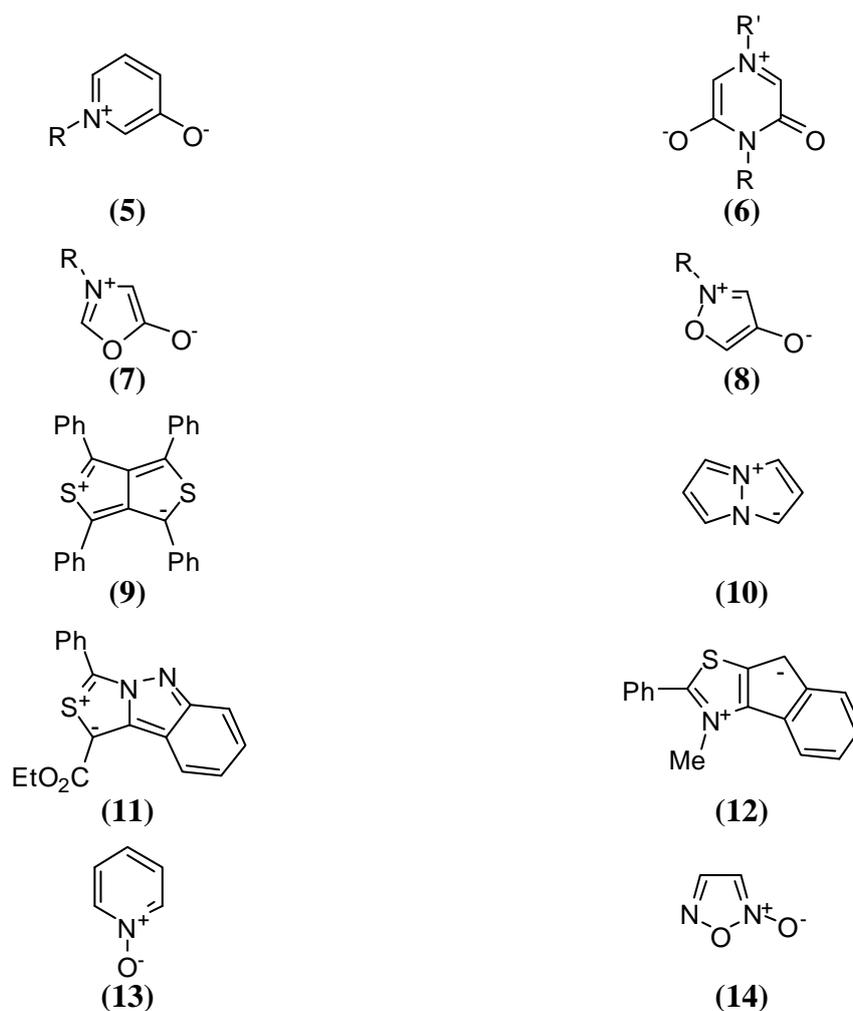


Figura 1.3. Exemplos de betaínas mesoméricas heterocíclicas conjugadas (moléculas (5) a (12)) e *N*-ilidas conjugadas (moléculas (13) e (14)).

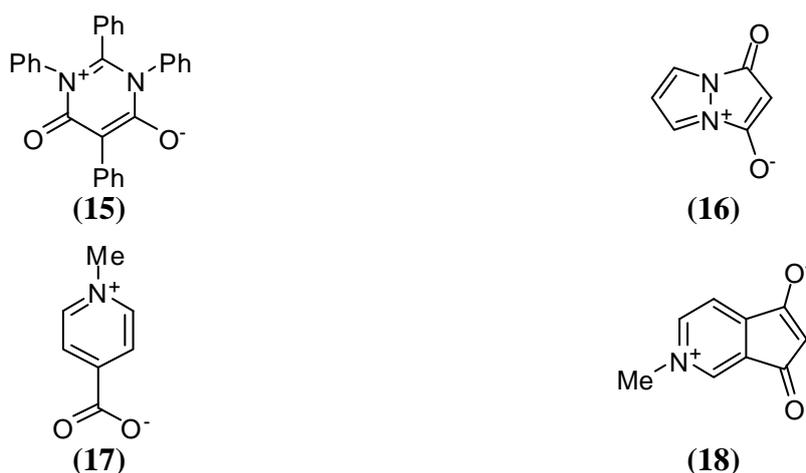


Figura 1.4. Exemplos de betaínas mesoméricas heterocíclicas com conjugação cruzada (moléculas (15) e (16)) e de betaínas mesoméricas heterocíclicas com conjugação pseudocruzada (moléculas (17) e (18)).

quais podem ser representadas satisfatoriamente por estruturas 1,2-dipolares tais como *N*-óxidos, nas quais a carga negativa está acomodada em um átomo ou grupo exocíclico.

As **betaínas mesoméricas heterocíclicas com conjugação cruzada** são moléculas nas quais as cargas positiva e negativa estão exclusivamente restritas a regiões separadas do sistema de elétrons π da molécula.

As **betaínas mesoméricas heterocíclicas com conjugação pseudocruzada** são moléculas nas quais as cargas positiva e negativa estão efetivamente, mas não exclusivamente, restritas a regiões separadas do sistema de elétrons π da molécula.

Este sistema de classificação de betaínas mesoméricas heterocíclicas torna-se completo quando se leva em consideração as relações de isoconjugação das moléculas. Dois sistemas são ditos isoconjugados quando têm o mesmo número de átomos conjugados conectados de maneira similar e com o mesmo número total de elétrons π . Vale ressaltar o fato de isoconjugado e isoeletrônico não serem sinônimos. Duas moléculas podem ser isoconjugadas e não serem isoeletrônicas. As betaínas mesoméricas heterocíclicas podem ser isoconjugadas a quatro tipos de sistemas: ânions ou diânions de hidrocarbonetos

alternantes ou não-alternantes. Hidrocarbonetos alternantes são sistemas conjugados cujos átomos podem ser divididos em dois conjuntos de maneira que dois átomos do mesmo conjunto nunca estejam diretamente conectados. Sistemas conjugados que contenham anéis com um número ímpar de átomos são não-alternantes. Os sistemas isoconjugados a ânions possuem no anel apenas um heteroátomo (*O*, *S* ou *NR*) contribuindo com dois elétrons para o sistema de elétrons π . Os sistemas isoconjugados a diânions possuem no anel dois heteroátomos contribuindo, cada um, com dois elétrons para o sistema de elétrons π . Este sistema de classificação baseado nas relações de isoconjugação leva a 16 tipos diferentes de betaínas mesoméricas heterocíclicas e tem conseqüências na química e reatividade das moléculas. Já foram sintetizadas algumas betaínas mesoméricas heterocíclicas que não pertencem a nenhum destes 16 tipos, mas estes sistemas são, na realidade, isoconjugados a triânions de hidrocarbonetos⁶⁰.

As moléculas **(7)** e **(8)** são membros de um grupo muito importante de betaínas mesoméricas heterocíclicas conjugadas: o grupo dos compostos mesoiônicos⁶¹. A molécula **(7)** é um exemplo de um anel mesoiônico do tipo A e a molécula **(8)** de um anel mesoiônico do tipo B. Considerando apenas os átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio e enxofre, são possíveis 144 anéis mesoiônicos do tipo A e 84 do tipo B⁶². Apenas uma parte deles já foi sintetizada. Outro grupo que tem destaque entre as betaínas mesoméricas heterocíclicas conjugadas são as betaínas mesoméricas derivadas de heteropentalenos⁶³, representadas na figura 3 pelas moléculas **(9)**, **(10)**, **(11)** e **(12)**, que são, respectivamente, dos tipos A, B, C e D⁶⁴. Os heteropentalenos dos tipos A e B são os que têm mais representantes já sintetizados e os dos tipos C e D são ainda pouco representados. As moléculas **(13)** e **(14)** são *N*-ilidas conjugadas. As betaínas mesoméricas heterocíclicas com conjugação cruzada possuem poucos representantes já sintetizados e as betaínas mesoméricas heterocíclicas com conjugação pseudocruzada são ainda menos comuns.

O nosso trabalho consiste em expandir o conjunto de moléculas estudadas para grandes valores de $\delta(\omega)$ para membros de todas as classes de betaínas mesoméricas heterocíclicas, sejam conjugadas, com conjugação cruzada ou com conjugação pseudocruzada. Neste estudo espera-se encontrar sistemas cujas seções de choque para absorção de dois fótons sejam bem maiores do que as obtidas para as moléculas já testadas. Esta tese representa o primeiro passo nesta direção. Aqui são descritos resultados para as seções de choque para absorção de dois fótons de sistemas com arranjos dipolares e quadrupolares de anéis mesoiônicos do tipo A.

1.4- Os Compostos Meso-iônicos

Os compostos mesoiônicos são classificados como betaínas mesoméricas heterocíclicas conjugadas isoconjugadas a diânions de hidrocarbonetos pares não-alternantes.

A definição mais recente para os compostos mesoiônicos do tipo A foi proposta por nós em 1996 e é dada por⁶⁵:

Compostos mesoiônicos do tipo A são betaínas heterocíclicas planas de cinco-membros com pelo menos uma cadeia lateral cujo átomo α também está no plano do anel e com momentos de dipolo da ordem de 5D. Os elétrons estão deslocalizados sobre duas regiões separadas por duas ligações que são essencialmente simples. Uma região, a que inclui o átomo α da cadeia lateral, está associada ao HOMO e uma carga π negativa enquanto a outra está associada ao LUMO e uma carga π positiva.

Na figura 1.5 pode ser vista a representação baseada na definição acima que empregaremos nesta tese. Esta representação deixa bem claro que as cargas positiva e negativa do anel mesoiônico estão localizadas em regiões separadas do anel. Muito embora a definição acima esteja em aparente contradição com a



Figura 1.5. a) representação dos anéis mesoiônicos estudados nesta tese segundo a definição mais recente de compostos mesoiônicos do tipo A⁶⁵, os grupos A e B podem ser substituídos por O, S ou NR e o grupo Z poder ser substituído por O, S, NR ou CR₂; b) representação da molécula (7) segundo a definição mais recente de compostos mesoiônicos do tipo A.

classificação dos compostos mesoiônicos como betaínas mesoméricas heterocíclicas conjugadas, vale ressaltar que a definição de Ollis e colaboradores é baseada na enumeração de todas as estruturas de ressonância enquanto a definição acima é baseada apenas nas estruturas de ressonância dominantes. Também vale ressaltar que a definição acima implica em estes compostos não serem aromáticos⁶⁶.

Nós já temos experiência com o cálculo de propriedades ópticas não-lineares de segunda ordem, $\beta(0)$, em moléculas contendo anéis mesoiônicos do tipo A como pontes assimétricas entre grupos doadores e aceitadores de elétrons, onde obtivemos resultados extremamente promissores⁶⁷. Muito recentemente M.G. Kuzyk e colaboradores propuseram que a utilização de pontes conjugadas com sítios de conjugação reduzida pode ser o melhor paradigma para produzir moléculas com elevados valores de $\beta(0)$ ^{68, 69}. Vale a pena mencionar que o modelo molecular envolvendo anéis mesoiônicos que nós propusemos em 1996⁶⁷ pode ser considerado como um exemplo antecipado deste paradigma. Recentemente foi demonstrado que moléculas contendo anéis mesoiônicos do tipo A como pontes assimétricas entre grupos doadores e aceitadores de elétrons possuem valores de $\beta(0)$ equivalentes a estruturas poliênicas simétricas com mais de sete ligações duplas na sua estrutura⁷⁰. Já podem ser encontrados na literatura artigos lidando com a medida experimental da absorção não-linear por moléculas contendo anéis mesoiônicos do tipo A com arranjos dipolares do tipo doador-mesoiônico-aceitador⁷¹⁻⁷⁷.

O Cálculo da Seção de Choque

A absorção de dois fótons é um processo óptico não-linear proporcional a $\text{Im}\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$, onde γ é a segunda hiperpolarizabilidade da molécula. A seção de choque para absorção de dois fótons de frequência ω é dada por

$$\delta(\omega) = \frac{4\pi^2 \hbar \omega^2}{n^2 c^2} L^4 \text{Im}\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega), \quad (1)$$

onde n é o índice de refração do meio, c é a velocidade da luz e L é um fator de campo local gerado pelo solvente. Nos nossos cálculos assumimos que os nossos sistemas estão no vácuo e, portanto, n e L são iguais a 1.

Experimentalmente observa-se a média esférica de $\delta(\omega)$, a qual pode ser obtida da equação acima utilizando-se a média esférica de γ dada por

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} \left[\sum_i \gamma_{iii} + \frac{1}{3} \sum_{j \neq i} (\gamma_{ijj} + \gamma_{ijj} + \gamma_{iji}) \right], \quad (2)$$

onde $i, j = x, y, z$. As componentes cartesianas γ_{ijkl} são dadas pela equação⁷⁸

$$\begin{aligned} \gamma_{ijkl}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = & K \frac{1}{\hbar^3} P(j, k, l; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \\ & \left[\sum_{o, p, q \neq f} \left\{ \frac{\mu_{fo}^i \bar{\mu}_{op}^j \bar{\mu}_{pq}^k \mu_{qf}^l}{(\Omega_{of}^* - \omega_\sigma)(\Omega_{pf} - \omega_2 - \omega_3)(\Omega_{qf} - \omega_3)} + \frac{\mu_{fo}^j \bar{\mu}_{op}^i \bar{\mu}_{pq}^k \mu_{qf}^l}{(\Omega_{of}^* + \omega_1)(\Omega_{pf} - \omega_2 - \omega_3)(\Omega_{qf} - \omega_3)} + \right. \\ & \left. \frac{\mu_{fo}^l \bar{\mu}_{op}^k \bar{\mu}_{pq}^i \mu_{qf}^j}{(\Omega_{of}^* + \omega_3)(\Omega_{pf}^* + \omega_2 + \omega_3)(\Omega_{qf} - \omega_1)} + \frac{\mu_{fo}^l \bar{\mu}_{op}^k \bar{\mu}_{pq}^j \mu_{qf}^i}{(\Omega_{of}^* + \omega_3)(\Omega_{pf}^* + \omega_2 + \omega_3)(\Omega_{qf}^* + \omega_\sigma)} \right\}, \quad (3) \\ & - \sum_{o, q \neq f} \left\{ \frac{\mu_{fo}^i \mu_{of}^j \mu_{fq}^k \mu_{qf}^l}{(\Omega_{of}^* - \omega_\sigma)(\Omega_{of}^* - \omega_1)(\Omega_{qf} - \omega_3)} + \frac{\mu_{fo}^i \mu_{of}^j \mu_{fq}^k \mu_{qf}^l}{(\Omega_{of}^* - \omega_1)(\Omega_{qf}^* + \omega_2)(\Omega_{qf} - \omega_3)} + \right. \\ & \left. \frac{\mu_{fo}^j \mu_{of}^i \mu_{fq}^l \mu_{qf}^k}{(\Omega_{of}^* + \omega_\sigma)(\Omega_{of}^* + \omega_1)(\Omega_{qf}^* + \omega_3)} + \frac{\mu_{fo}^j \mu_{of}^i \mu_{fq}^l \mu_{qf}^k}{(\Omega_{of}^* + \omega_1)(\Omega_{qf} - \omega_2)(\Omega_{qf}^* + \omega_3)} \right\} \end{aligned}$$

onde $\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ é a frequência resultante, K é uma constante numérica, f é o estado fundamental e o , p e q são estados excitados. $P(j,k,l;\omega_1,\omega_2,\omega_3)$ é um operador de permutação no qual a cada permutação dos índices cartesianos (j,k,l) está associada uma permutação igual das frequências incidentes $(\omega_1,\omega_2,\omega_3)$. O momento do dipolo de transição na direção i entre os estados o e p é dado por μ_{op}^i e $\bar{\mu}_{op}^i = \mu_{op}^i - \mu_{ff}^i \delta_{op}$, ou seja, $\bar{\mu}_{pp}^i$ é a diferença de momento de dipolo permanente entre os estados p e f . Na equação acima Ω_{pf} é definido como $\Omega_{pf} = \omega_{pf} - \sqrt{-1}\Gamma_p$, onde $E_{pf} = \hbar\omega_{pf}$ é a energia de transição entre os estados f e p e Γ_p é o fator de amortecimento do estado p . Esta equação para γ_{ijkl} foi derivada utilizando-se a teoria de perturbação dependente do tempo com a aproximação do dipolo elétrico para a interação entre a molécula e o campo elétrico do laser incidente⁷⁸.

O valor de K depende da convenção utilizada para definir a variação do momento de dipolo da molécula induzida pelo campo elétrico da luz incidente⁷⁹. Se utilizarmos uma expansão de Taylor para o momento de dipolo teremos

$$\mu = \mu_0 + \alpha^T E + \frac{1}{2!} \beta^T E^2 + \frac{1}{3!} \gamma^T E^3 + \dots, \quad (4)$$

onde T representa a expansão numa série de Taylor do momento dipolar em função das hiperpolarizabilidades. Nesta convenção temos que $K=1$. Outra convenção assume uma expansão perturbativa do momento de dipolo dada por

$$\mu = \mu_0 + \alpha^P E + \beta^P E^2 + \gamma^P E^3 + \dots, \quad (5)$$

onde P representa a definição perturbativa das hiperpolarizabilidades. Nesta convenção $K = \frac{1}{6}$. Nestas duas convenções, o valor de K é independente do processo sendo estudado e só depende da ordem deste. Isto significa que, quando ω aproxima-se de zero, os valores de γ para processos diferentes convergem para um mesmo valor estático. Existem outras convenções nas quais

existem valores diferentes de K para cada um dos processos sendo estudados. Nestas convenções, os valores de γ para processos diferentes não convergem para um mesmo valor estático. No seu artigo Orr e Ward⁷⁸ utilizam uma destas convenções. Nos nossos cálculos utilizamos a convenção perturbativa.

O valor do fator de amortecimento, Γ_p , determina a largura e a altura do pico de absorção de dois fótons. Encontram-se na literatura dois métodos de obtenção de Γ_p . Alguns artigos consideram um Γ_p que aumenta linearmente com o valor de ω_{pf} . Outros artigos simplesmente assumem que Γ_p possui um valor constante e igual para todos os estados excitados (normalmente $\hbar\Gamma = 0,1\text{eV}$). Nos nossos cálculos utilizamos o segundo método.

Antes de utilizarmos a equação 3 no cálculo de $\delta(\omega)$, primeiro aplicamos o operador $P(j, k, l; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ aos termos entre chaves da equação 3 e obtemos os 48 termos que a compõem. Depois substituímos $(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = (-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ na equação resultante. O somatório triplo obtido do primeiro termo entre chaves na equação 3 possui todos os termos responsáveis por produzirem os máximos de absorção de dois fótons. Ao invés de mantermos todos os 24 termos no somatório triplo, decidimos aproximar este somatório utilizando apenas os 4 termos contendo $(\omega_{pf} - 2\omega - \sqrt{-1}\Gamma)$ no denominador. Estes 4 termos são os únicos que contribuem significativamente para os picos de absorção de dois fótons e são dados por

$$\gamma_{ijkl}^{\text{TP}}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) = \frac{1}{6\hbar^3} \sum_{o,p,q \neq f} \left\{ \begin{aligned} & \frac{\mu_{fo}^i \bar{\mu}_{op}^l \bar{\mu}_{pq}^k \mu_{qf}^j}{(\omega_{of} - \omega - \sqrt{-1}\Gamma)(\omega_{pf} - 2\omega - \sqrt{-1}\Gamma)(\omega_{qf} - \omega - \sqrt{-1}\Gamma)} \\ & + \frac{\mu_{fo}^i \bar{\mu}_{op}^l \bar{\mu}_{pq}^j \mu_{qf}^k}{(\omega_{of} - \omega - \sqrt{-1}\Gamma)(\omega_{pf} - 2\omega - \sqrt{-1}\Gamma)(\omega_{qf} - \omega - \sqrt{-1}\Gamma)} \\ & + \frac{\mu_{fo}^l \bar{\mu}_{op}^i \bar{\mu}_{pq}^k \mu_{qf}^j}{(\omega_{of} - \omega + \sqrt{-1}\Gamma)(\omega_{pf} - 2\omega - \sqrt{-1}\Gamma)(\omega_{qf} - \omega - \sqrt{-1}\Gamma)} \\ & + \frac{\mu_{fo}^l \bar{\mu}_{op}^i \bar{\mu}_{pq}^j \mu_{qf}^k}{(\omega_{of} - \omega + \sqrt{-1}\Gamma)(\omega_{pf} - 2\omega - \sqrt{-1}\Gamma)(\omega_{qf} - \omega - \sqrt{-1}\Gamma)} \end{aligned} \right\}. \quad (6)$$

Sem muito esforço podemos colocar os termos na equação acima sobre um único denominador e obter

$$\gamma_{ijkl}^{TP} = \frac{1}{6\hbar^3} \sum_{o,p,q \neq f} \left(\frac{\left((\omega_{of} - \omega + \sqrt{-1}\Gamma) \mu_{fo}^i \bar{\mu}_{op}^l + (\omega_{of} - \omega - \sqrt{-1}\Gamma) \mu_{fo}^l \bar{\mu}_{op}^i \right) (\bar{\mu}_{pq}^k \mu_{of}^j + \bar{\mu}_{pq}^j \mu_{of}^k)}{\left(\Gamma^2 + (\omega_{of} - \omega)^2 \right) (\omega_{pf} - 2\omega - \sqrt{-1}\Gamma) (\omega_{of} - \omega - \sqrt{-1}\Gamma)} \right). \quad (7)$$

Portanto, utilizando a aproximação acima, nós simplificamos, e muito, o cálculo do somatório triplo na equação 3. Na seção 2.2 esta aproximação será validada. O somatório duplo obtido do segundo termo entre chaves na equação 3 é chamado de componente negativa de γ_{ijkl} , $\gamma_{ijkl}^N(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$. Por sua vez, os 24 termos da componente negativa podem ser fatorados na seguinte forma mais simples e compacta contendo apenas dois denominadores diferentes:

$$\gamma_{ijkl}^N = \frac{1}{6\hbar^3} \sum_{o,q \neq f} \mu_{fo}^i \left(\frac{4(\Gamma^2 + \omega^2 - \omega_{of}^2)(\omega_{of} + \omega_{of})}{\left((\Gamma^2 + \omega^2)^2 + 2(\Gamma^2 - \omega^2)\omega_{of}^2 + \omega_{of}^4 \right) \left((\Gamma - \sqrt{-1}\omega)^2 + \omega_{of}^2 \right)} \mu_{fo}^l \mu_{fq}^j \mu_{fq}^k + \right. \\ \left. \frac{4\left(\omega_{of}(\Gamma^2 - \omega^2 + \omega_{of}^2) \left((\Gamma - \sqrt{-1}\omega)^2 - \omega_{of}^2 \right) + \omega_{of}(\Gamma^2 + \omega^2 + \omega_{of}^2) \left((\Gamma^2 + \omega^2) - \omega_{of}^2 \right) \right)}{\left((\Gamma^2 + \omega^2)^2 + 2(\Gamma^2 - \omega^2)\omega_{of}^2 + \omega_{of}^4 \right) \left((\Gamma - \sqrt{-1}\omega)^2 + \omega_{of}^2 \right)^2} (\mu_{fo}^k \mu_{fq}^j + \mu_{fo}^j \mu_{fq}^k) \mu_{fq}^l \right). \quad (8)$$

Vale ressaltar que a equação acima é exata e não possui nenhuma aproximação. A equação 3 pode, portanto, ser reescrita como

$$\gamma_{ijkl} = \gamma_{ijkl}^{TP} + \gamma_{ijkl}^N. \quad (9)$$

A partir da equação 9 também é possível demonstrar, por comparação direta entre as equações, que $\gamma_{ijij} = \gamma_{iijj}$ e, portanto, nós também simplificamos o cálculo de $\langle \gamma \rangle$ na equação 2.

Na notação da equação 7, o estado para o qual ocorre a absorção de dois fótons é dado pelo índice p e a energia dos dois fótons absorvidos é dada por $\frac{1}{2} \hbar \omega_{pf}$. Do ponto de vista matemático, os estados o e q podem ser vistos como estados “intermediários”. Do ponto de vista físico, a absorção de dois fótons ocorre sem a participação de estados intermediários reais. O método descrito nesta seção é conhecido como Soma Sobre Estados (“Sum Over States” - SOS).

2.1- Aproximações de Dois e Três Níveis

Duas aproximações comumente empregadas na interpretação do espectro de absorção de dois fótons é a redução do sistema a apenas dois ou três níveis. O primeiro passo para obtermos as expressões para estas aproximações é ignorarmos a contribuição da componente negativa γ_{ijkl}^N para a seção de choque. Como será demonstrado na seção 2.2, esta premissa é em geral válida quando os picos de absorção de um e dois fótons são relativamente distantes.

Primeiramente vamos analisar o caso de moléculas lineares com simetria de inversão (moléculas quadrupolares), um caso muito comum entre moléculas orgânicas com grandes valores de $\delta(\omega)$. Nestas moléculas os estados eletrônicos possuem paridade bem definida (g ou u). Na aproximação do dipolo elétrico, a presença de inversão faz com que apenas transições $g \leftrightarrow u$ possam ocorrer via absorção de um fóton e apenas transições $g \leftrightarrow g$ ou $u \leftrightarrow u$ via absorção de dois fótons. Esta regra de seleção é uma consequência direta do fato de γ^{TP} ser diretamente proporcional ao produto $\mu_{fo}\mu_{op}$ e cada um destes dipolos de transição só é diferente de zero entre estados de paridades opostas. Em outras palavras, apenas termos do tipo $f \rightarrow o \rightarrow p$, nos quais o estado o possui paridade oposta aos estados f e p , contribuem para a equação 7. Como queremos calcular o valor da seção de choque no máximo da banda de absorção de dois fótons, δ_{\max} , para uma transição específica $f \rightarrow p$, primeiramente colocamos $\omega = \frac{1}{2}\omega_{pf}$ na equação 7. Para reduzir este sistema a três níveis assumimos duas coisas: (i) como a molécula é linear, os dipolos de transição estão todos alinhados na mesma direção x e (ii) o espectro de absorção de um fóton é dominado por uma única transição $f \rightarrow o$. A condição (i) faz com que só precisemos calcular a componente γ_{xxx} da hiperpolarizabilidade e a condição (ii) faz com que apenas o termo $q=o$ apareça no somatório da equação 7. Agora resolvemos para a parte imaginária de γ_{xxx} e ficamos com

$$\text{Im}\gamma_{xxx}^{\text{max},Q} = \frac{8}{3\hbar^3} \frac{(2\omega_{of} - \omega_{pf})^2 (\mu_{fo}^x \mu_{op}^x)^2}{\Gamma(4\Gamma^2 + (2\omega_{of} - \omega_{pf})^2)^2}. \quad (10)$$

A equação acima, que iremos chamar de máximo quadrupolar, ainda é exata para um sistema linear com apenas três níveis. Assumindo-se que $4\Gamma^2 \ll (2\omega_{of} - \omega_{pf})^2$, que é válido apenas longe da condição de dupla ressonância $\omega_{of} = \frac{1}{2}\omega_{pf}$, podemos ignorar o termo em Γ^2 e finalmente ficar com a equação

$$\text{Im}\gamma_{xxx}^{\text{max},3L} = \frac{8}{3\hbar^3} \frac{(\mu_{fo}^x \mu_{op}^x)^2}{\Gamma(2\omega_{of} - \omega_{pf})^2}. \quad (11)$$

A equação acima é a aproximação de três níveis para moléculas lineares. Como podemos observar a intensidade do pico é proporcional a Γ^{-1} .

A equação 11 acima nos mostra que, para aumentarmos o valor de $\text{Im}\gamma_{xxx}^{\text{max},3L}$, precisamos: (i) aumentar os valores dos dipolos de transição μ_{fo}^x e μ_{op}^x ou (ii) diminuir o termo $2\omega_{of} - \omega_{pf}$. O termo $2\omega_{of} - \omega_{pf}$ é chamado de fator de dissintonia (*detuning factor*). Vale ressaltar que a diminuição deste termo implica em a banda de absorção de dois fótons aproximar-se da banda de absorção de um fóton podendo ser, portanto, encoberta por esta. Também vale ressaltar que, na condição de dupla ressonância, o valor de $\text{Im}\gamma_{xxx}^{\text{max},3L}$ diverge. A equação 10 nos diz que, ao nos aproximarmos da condição de dupla ressonância, o termo $(2\omega_{of} - \omega_{pf})^2$ no numerador faz com que $\text{Im}\gamma_{xxx}^{\text{max},Q}$ convirja para zero anulando, portanto, a seção de choque.

Na ausência de simetria de inversão, um mesmo estado excitado pode absorver tanto um quanto dois fótons. Nestas condições, uma molécula assimétrica possui, além de contribuições que obedecem à aproximação de três níveis, contribuições que obedecem à aproximação de dois níveis. Utilizando as

mesmas premissas (i) e (ii) utilizadas para obter a aproximação de três níveis, com a diferença que agora temos tanto $q = p$ quanto $o = p$, ficamos com

$$\text{Im} \gamma_{xxxx}^{\text{max},D} = \frac{8}{3\hbar^3} \frac{\omega_{pf}^2 (\mu_{fp}^x \Delta\mu_p^x)^2}{\Gamma(4\Gamma^2 + \omega_{pf}^2)^2}. \quad (12)$$

Na equação acima, que chamaremos de máximo dipolar, $\Delta\mu_p^x = \mu_{pp}^x - \mu_{ff}^x$ é a variação do momento de dipolo entre o estado excitado p e o estado fundamental f . Assumindo-se que $4\Gamma^2 \ll \omega_{pf}^2$, uma aproximação bem mais fácil de ser obedecida do que a utilizada no caso de três níveis acima, ficamos com a aproximação de dois níveis dada por

$$\text{Im} \gamma_{xxxx}^{\text{max},2L} = \frac{8}{3\hbar^3} \frac{(\mu_{fp}^x \Delta\mu_p^x)^2}{\Gamma \omega_{pf}^2}. \quad (13)$$

Nestas condições, para aumentar o valor de $\text{Im} \gamma_{xxxx}^{\text{max},2L}$, precisamos: (i) aumentar o valor do dipolo de transição μ_{fp}^x , (ii) aumentar o valor da variação do momento de dipolo $\Delta\mu_p^x$ ou (iii) diminuir a energia de excitação $\hbar\omega_{pf}$. A aproximação de dois níveis acima só deixaria de ser válida no caso de termos uma energia de excitação de valor muito baixo. A equação 13 acima é similar à equação da aproximação de dois níveis para a primeira hiperpolarizabilidade estática, $\beta(0)$, que é dada por

$$\beta(0) = \frac{3}{\hbar^2} \frac{\mu_{fo}^2 \Delta\mu_o}{\omega_{of}^2}. \quad (14)$$

Portanto, baseando-se na apenas na equação 13, seria razoável esperar que compostos com valores elevados de $\beta(0)$ também possuísem valores elevados de δ_{max} .

As equações 11 e 13 acima podem ser utilizadas juntamente com as equações 1 e 2 para se obter valores aproximados de três e dois níveis para o máximo da seção de choque. A equação 2 nos diz que precisamos dividir

$\text{Im} \gamma_{xxxx}^{\max}$ por cinco para obtermos o valor de $\text{Im} \langle \gamma^{\max} \rangle$ que será substituído na equação 1. A equação 1 nos diz que precisamos multiplicar $\text{Im} \langle \gamma^{\max} \rangle$ por ω^2 para obtermos $\delta_{\max.}$. No caso da aproximação de dois níveis, ao multiplicarmos $\text{Im} \gamma_{xxxx}^{\max, 2L}$ por $\left(\frac{\omega_{pf}}{2}\right)^2$, obtém-se que $\delta_{\max.}^{2L} = k(\mu_{fp}^x \Delta \mu_p^x)^2$, onde k é uma constante, e, portanto, temos que o valor máximo da seção de choque para bandas que obedecem à aproximação de dois níveis é independente da energia de excitação.

Ao obtermos as aproximações de dois e três níveis para $\text{Im} \gamma_{ijkl}$ nós ignoramos completamente a contribuição da componente negativa da hiperpolarizabilidade ($\text{Im} \gamma_{ijkl}^N$) na posição do máximo da seção de choque. Esta aproximação é em geral válida devido ao fato de $\text{Im} \gamma_{ijkl}^N$, na posição do máximo da seção de choque, apresentar valores pequenos quando comparados a $\text{Im} \gamma_{ijkl}^{\text{TP}}$ (ver seção 3.2). Iremos agora demonstrar como é possível incluirmos uma correção semi-exata, devida à componente negativa da hiperpolarizabilidade, nas aproximações de dois e três níveis. Para obtermos esta correção, utilizamos na equação 8 as mesmas premissas empregadas para chegarmos às aproximações de dois e três níveis, ou seja, (i) $\omega = \frac{1}{2} \omega_{pf}$ (máximo da seção de choque), (ii) apenas a componente x da hiperpolarizabilidade contribui e (iii) apenas um único estado excitado o absorve um fóton. A correção é dada por

$$\text{Im} \gamma_{xxxx}^{\max, neg} = \frac{512(\mu_{fo}^x)^4 \Gamma \omega_{of} \omega_{pf}}{3\hbar^3} \times \frac{\left(64(2\Gamma^2 - 3\omega_{of}^2)(\Gamma^2 + \omega_{of}^2)^2 + 16(3\Gamma^4 + 4\Gamma^2 \omega_{of}^2 + 5\omega_{of}^4)\omega_{pf}^2 - (4\omega_{of}^2 + \omega_{pf}^2)\omega_{pf}^4\right)}{\left(16(\Gamma^2 + \omega_{of}^2)^2 + 8(\Gamma^2 - \omega_{of}^2)\omega_{pf}^2 + \omega_{pf}^4\right)^3} \cdot \quad (15)$$

Vale ressaltar que, quando as premissas (ii) e (iii) acima são obedecidas, a correção acima é exata e não uma aproximação como as equações 11 e 13.

2.2- Propriedades das Equações SOS

Para melhor compreendermos as condições que produzem valores elevados de $\delta(\omega)$, iremos agora analisar graficamente as equações de soma sobre estados (SOS). Para facilitar esta análise, assumiremos sistemas-modelo unidimensionais de três (figura 2.1a) e dois níveis (figura 2.1b). Os parâmetros destes modelos são: as energias de transição (E_{pf} e E_{of}), os dipolos de transição (μ_{fo} , μ_{op} e μ_{fp}) e a variação do momento de dipolo permanente entre o estado excitado p e o fundamental f ($\Delta\mu_p$). Seguindo a notação já apresentada, p é o estado excitado que absorve dois fótons e o é um estado excitado “intermediário” que absorve um fóton. No modelo de três níveis estamos assumindo que o estado que absorve um fóton possui energia menor do que o estado que absorve dois fótons ($E_{pf} > E_{of}$). Dois outros parâmetros do qual $\delta(\omega)$ depende são a frequência da radiação incidente (ω) e o fator de amortecimento (Γ).

Observando a equação 3, podemos observar que, ao aplicá-la aos sistemas-modelo unidimensionais da figura 2.1, os termos derivados tanto do somatório triplo quanto do somatório duplo podem ser colocados na forma $F(\mu, \Delta\mu)G(E, \omega, \Gamma)$, onde F é uma função que depende apenas dos dipolos (μ e $\Delta\mu$) e G é uma função que depende apenas das energias de transição (E), de

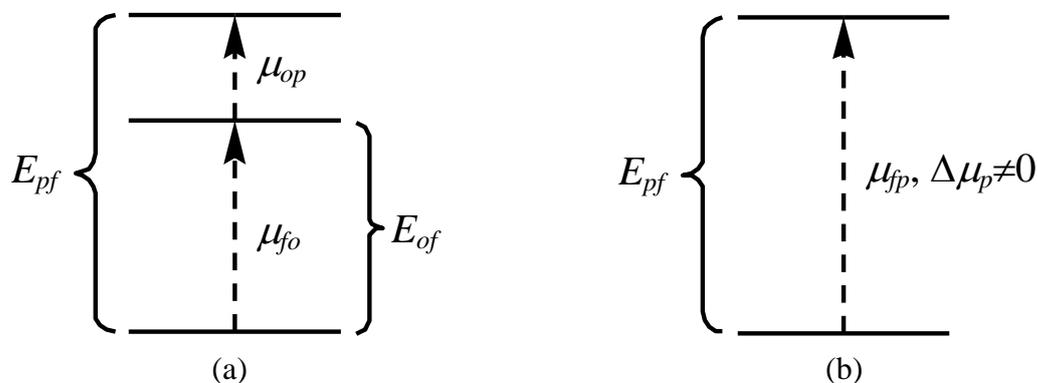


Figura 2.1. Sistemas-modelo de (a) três e (b) dois níveis utilizados para estudar as propriedades das equações SOS. O modelo de três níveis representa uma transição em um sistema com simetria de inversão (quadrupolar) e o de dois níveis uma transição em um sistema sem simetria de inversão (dipolar).

ω e de Γ . A função $F(\mu, \Delta\mu)$ é um produto simples de dipolos e, portanto, podemos concluir que aumentando os dipolos de transição ou a variação do momento de dipolo permanente entre os estados fundamental e excitado, nós também aumentamos o valor de $\delta(\omega)$. Ou seja, independentemente da variação dos parâmetros relacionados à energia (E , ω e Γ), existe sempre uma relação simples de proporcionalidade direta entre os dipolos e $\delta(\omega)$. Sabendo disso, nós podemos reduzir o número de parâmetros envolvidos na nossa análise fixando todos os dipolos dos nossos modelos (μ_{fo} , μ_{op} , μ_{fp} e $\Delta\mu_p$) em 1 Debye. Assumindo $\hbar\Gamma = 0,1\text{eV}$, que é o valor utilizado em todos os nossos cálculos de $\delta(\omega)$, reduzimos o número de parâmetros nos nossos modelos para apenas três: E_{pf} , E_{of} e ω .

2.2.1- Componente Negativa

Primeiramente, vamos estudar o comportamento da seção de choque obtida apenas da componente negativa da hiperpolarizabilidade, δ^N . Neste caso particular, a seção de choque depende de apenas dois parâmetros: ω e a energia de transição para o estado que absorve um fóton (E_{of}). Na figura 2.2a nós temos três curvas da parte imaginária componente negativa da hiperpolarizabilidade, $\text{Im}\gamma_{xxxx}^N$, versus ω para diferentes valores de E_{of} . Os valores de E_{of} foram escolhidos para abranger transições desde o visível ($E_{of} = 2,0\text{eV} \cong 620\text{nm}$) até o ultravioleta ($E_{of} = 5,0\text{eV} \cong 248\text{nm}$).

Primeiramente podemos observar que as curvas contêm dois mínimos, estão centradas em torno dos seus respectivos valores de E_{of} e possuem formas muito parecidas. Vale ressaltar que as bandas de absorção de um fóton também estão centradas em torno dos valores de E_{of} . Na figura 2.2b estas mesmas curvas de $\text{Im}\gamma_{xxxx}^N$ versus ω foram transladadas para uma origem em comum

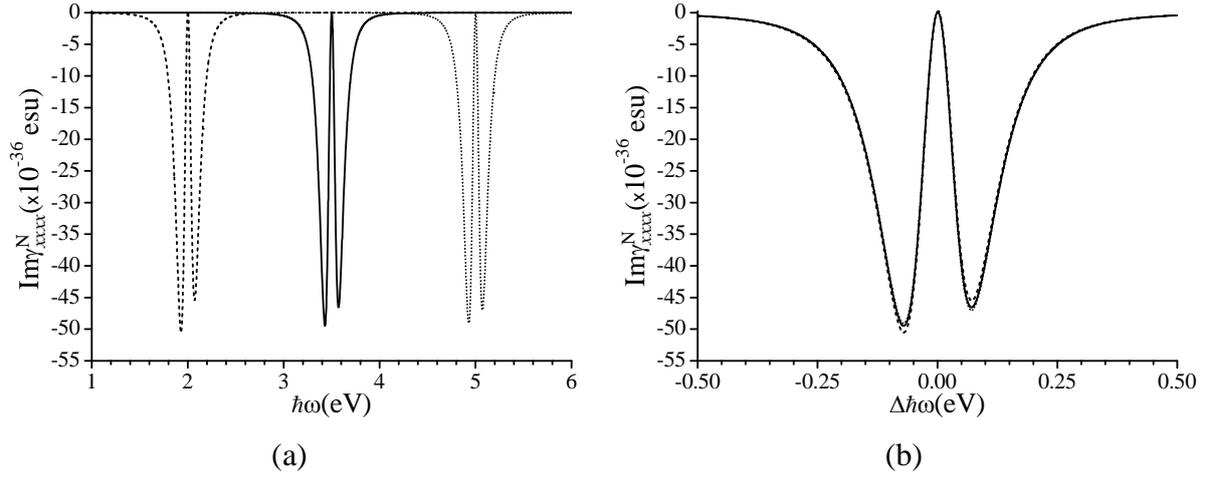


Figura 2.2. a) Parte imaginária de γ_{xxxx}^N versus ω para diferentes valores de E_{of} . A linha tracejada é para $E_{of} = 2,0\text{eV}$, a linha contínua para $E_{of} = 3,5\text{eV}$ e a linha pontilhada para $E_{of} = 5,0\text{eV}$. b) Superposição das três curvas da parte (a).

sem nenhum tipo de escalonamento, seja na abscissa ou na ordenada. Nesta figura fica claro que, muito embora as curvas não sejam idênticas, elas são muito próximas umas das outras.

Estudando-se o limite em que E_{of} tende a infinito, pode-se demonstrar que os mínimos das curvas da figura 2.2b estão localizados aproximadamente em $\Delta\omega = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\Gamma$. A propriedade que mais nos interessa aqui é o fato de $\text{Im}\gamma_{xxxx}^N$ convergir relativamente rápido para zero. Para $\Delta\hbar\omega \cong \pm 0,5\text{eV}$ o valor absoluto de $\text{Im}\gamma_{xxxx}^N$ já é duas ordens de grandeza menor do que o valor absoluto no mínimo da função. Na realidade pode-se demonstrar variando-se Γ que, para $\Delta\omega \cong \pm 5\Gamma$, o valor absoluto da função é duas ordens de grandeza menor do que o valor absoluto no seu mínimo.

O estudo descrito acima nos levou a encontrar uma versão aproximada e muito mais simples para a equação 15 da seção anterior. Esta versão mais simples pode ser obtida da equação 8 através de cinco passos simples. O primeiro passo é fazermos $i = j = k = l = x$ (a molécula é unidimensional) e $q = o$ na equação 8 (um único estado excitado o absorve um fóton). O segundo passo é realizarmos a substituição $\omega = \Delta\omega + \omega_{of}$, que nada mais é do que uma

translação de γ_{xxx}^N . O terceiro passo é pegarmos o limite de $\text{Im}\gamma_{xxx}^N$ para ω_{of} tendendo a infinito. O quarto passo é desfazermos a translação realizada no segundo passo fazendo $\Delta\omega = \omega - \omega_{of}$. Finalmente faz-se a substituição $\omega = \frac{1}{2}\omega_{pf}$ e obtém-se

$$\text{Im}\gamma_{xxx}^{approx,neg} = -\frac{64}{3\hbar^3} \frac{(2\omega_{of} - \omega_{pf})^2 (\mu_{fo}^x)^4 \Gamma}{\left(4\Gamma^2 + (2\omega_{of} - \omega_{pf})^2\right)^3}. \quad (16)$$

Após tomarmos o limite $\text{Im}\gamma_{xxx}^N$ para ω_{of} tendendo a infinito no terceiro passo, a equação resultante é independente de ω_{of} . Isto implica no fato das curvas de $\text{Im}\gamma_{xxx}^{approx,neg}$ para valores diferentes de ω_{of} serem, exceto por uma translação no eixo das abscissas (quarto passo), idênticas.

Assumindo-se que $4\Gamma^2 \ll (2\omega_{of} - \omega_{pf})^2$ na equação 16 podemos ignorar o termo em Γ^2 e ficar com a equação

$$\text{Im}\gamma_{xxx}^{approx,neg'} = -\frac{64}{3\hbar^3} \frac{(\mu_{fo}^x)^4 \Gamma}{(2\omega_{of} - \omega_{pf})^4}. \quad (17)$$

Comparando-se a equação acima com a aproximação de três níveis (equação 11) podemos observar que, enquanto o valor de $\text{Im}\gamma_{xxx}^{\max,3L}$ decai com o inverso do quadrado do fator de dissintonia longe da condição de dupla ressonância, o valor de $\text{Im}\gamma_{xxx}^{approx,neg'}$ decai muito mais rápido com o inverso da quarta potência do fator de dissintonia. Na figura 2.2b pudemos observar que as curvas de $\text{Im}\gamma_{xxx}^N$, obtidas da equação 15, não são simétricas em torno de $\Delta\hbar\omega = 0\text{eV}$. Por outro lado, ao analisarmos as equações 16 e 17 pode-se observar que estas são simétricas em torno de $2\omega_{of} - \omega_{pf} = 0$.

Na figura 2.3a temos a comparação dos valores da parte imaginária da componente negativa da hiperpolarizabilidade, $\text{Im}\gamma_{xxx}^N$, obtida pelas equações

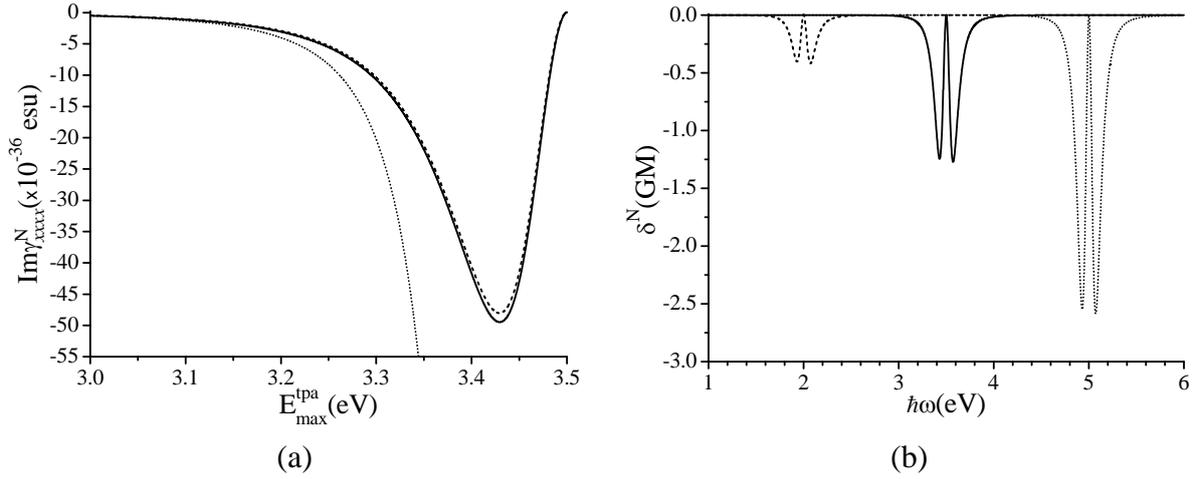


Figura 2.3. a) Comparação entre os valores de $\text{Im}\gamma_{xxxx}^N$ obtidos utilizando-se as equações 15 (linha contínua), 16 (linha tracejada) e 17 (linha pontilhada) em função da energia dos dois fótons absorvidos ($E_{\text{max}}^{\text{tpa}}$) para $E_{\text{of}} = 3,5\text{eV}$. b) δ^N versus ω para diferentes valores de E_{of} . A linha tracejada é para $E_{\text{of}} = 2,0\text{eV}$, a linha contínua para $E_{\text{of}} = 3,5\text{eV}$ e a linha pontilhada para $E_{\text{of}} = 5,0\text{eV}$.

15, 16 e 17 na posição do máximo da transição via absorção de dois fótons ($E_{\text{max}}^{\text{tpa}} = \frac{1}{2} E_{\text{pf}}$). Para fazer o gráfico empregamos $E_{\text{of}} = 3,5\text{eV} \cong 354\text{nm}$ e assumimos μ_{fo}^x igual a 1 Debye. Podemos observar na figura 2.3a que as equações 15 e 16 produzem resultados muito parecidos. Na posição do mínimo da função ($E_{\text{max}}^{\text{tpa}} = E_{\text{of}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \hbar\Gamma$), onde os resultados das equações 15 e 16 são mais diferentes, estes diferem de apenas 3%. Ao nos afastarmos deste mínimo a diferença entre os valores diminui, porém o erro relativo aumenta. Isto, entretanto, não é um problema porque esta maior diferença relativa ocorre para valores da componente negativa que são pequenos. Também podemos observar que, conforme esperado, o valor de $\text{Im}\gamma_{xxxx}^N$ obtido pela equação 17 diverge à medida que o fator de dissintonia aproxima-se de zero.

Nós temos que a componente negativa da hiperpolarizabilidade só contribui significativamente para a seção de choque nas imediações de E_{of} ($|\Delta\omega| < 5\Gamma$). Nestas condições temos que a equação 16 é uma boa aproximação para a equação exata 15. Por outro lado, a equação 17 não é uma boa

aproximação para a equação 15.

Para convertermos a função $\text{Im}\gamma_{xxxx}^N$ em δ^N precisamos dividi-la por cinco e multiplicá-la por $k\omega^2$, onde k é uma constante. A multiplicação de $\text{Im}\gamma_{xxxx}^N$ por ω^2 faz com que as curvas de δ^N versus ω , para diferentes valores de E_{of} , sejam muito diferentes (figura 2.3b). Esta diferença entre as curvas, entretanto, ocorre, na sua maior parte, apenas na sua profundidade sendo as curvas para E_{of} maiores mais profundas (uma consequência direta da multiplicação por ω^2). Também no caso de δ^N , ao nos afastarmos de $\pm 0,5eV$ do centro da curva, o valor absoluto da função é duas ordens de grandeza menor do que na posição do seu mínimo.

2.2.2- Sistema-Modelo Dipolar

Vamos agora estudar a excitação de dois fótons em um sistema de dois níveis (transição dipolar). Neste caso estamos interessados na contribuição dipolar, γ_{xxxx}^D , da componente da hiperpolarizabilidade responsável pela absorção de dois fótons, γ_{xxxx}^{TP} . Assim como no caso de δ^N , a seção de choque obtida de $\text{Im}\gamma_{xxxx}^D$, δ^D , também depende de apenas dois parâmetros: ω e a energia de transição para o estado excitado (E_{pf}). Neste caso, o sistema pode ser excitado via absorção de um fóton de energia E_{pf} ou de dois fótons de energia $\frac{1}{2}E_{pf}$.

Na figura 2.4a temos três curvas da parte imaginária de γ_{xxxx}^D versus ω para diferentes valores de E_{pf} . A primeira característica que se destaca em cada curva é o fato de possuírem duas regiões bem definidas. Os picos baixos na região de menor energia estão centrados em torno de $\frac{1}{2}E_{pf}$ e são, portanto, responsáveis pela absorção de dois fótons. A região de energia mais alta é centrada em torno de E_{pf} e é, portanto, coincidente com a região onde $\text{Im}\gamma_{xxxx}^N$ é

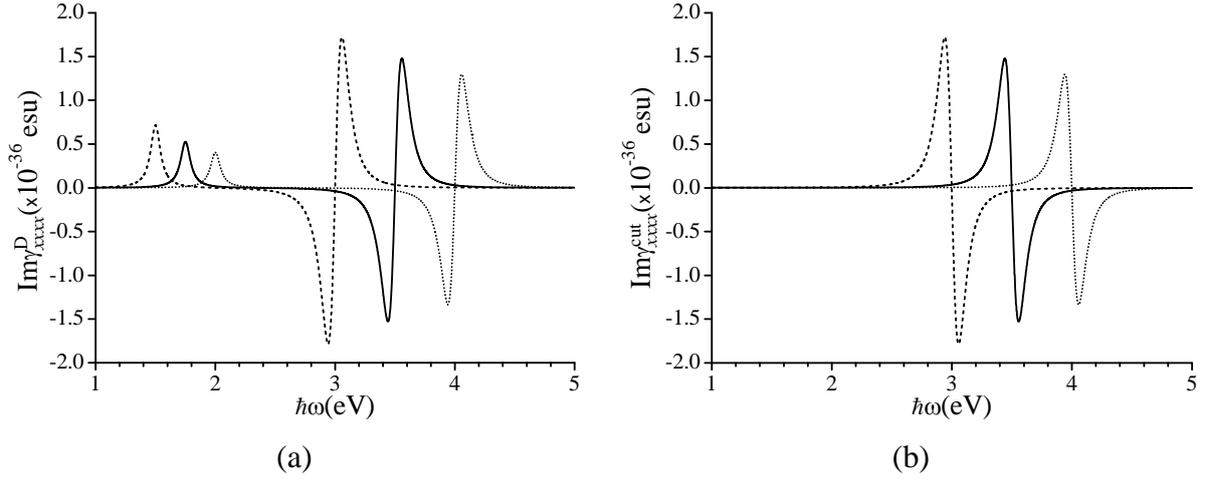


Figura 2.4. a) Parte imaginária de γ_{xxxx}^D versus ω para diferentes valores de E_{pf} . b) Parte imaginária de γ_{xxxx}^{cut} versus ω para diferentes valores de E_{pf} . A linha tracejada é para $E_{pf} = 3,0\text{eV}$, a linha contínua para $E_{pf} = 3,5\text{eV}$ e a linha pontilhada para $E_{pf} = 4,0\text{eV}$.

significativamente diferente de zero. Esta mesma região é onde ocorre a absorção de um fóton. As posições do mínimo e do máximo de $\text{Im}\gamma_{xxxx}^D$ nesta região são dadas aproximadamente por $E_{pf} \pm \frac{1}{\sqrt{3}}\hbar\Gamma$. Podemos também observar que a intensidade dos picos diminui com o aumento de E_{pf} .

A expressão de γ_{xxxx}^{TP} que estamos utilizando (obtida da equação 7) é o resultado de termos mantido apenas 4 dos 24 termos que compõem o somatório triplo na equação 3. Na figura 2.4b temos três curvas da parte imaginária dos 20 termos de γ_{xxxx} que foram removidos neste processo, γ_{xxxx}^{cut} , versus ω para os mesmos valores de E_{pf} utilizados na figura 2.4a. Pode-se observar que $\text{Im}\gamma_{xxxx}^{cut}$ não possui contribuição para a absorção de dois fótons e que estas três curvas são essencialmente a reflexão da região de energia mais alta de $\text{Im}\gamma_{xxxx}^D$ em torno do eixo horizontal. Ao adicionarmos $\text{Im}\gamma_{xxxx}^{cut}$ a $\text{Im}\gamma_{xxxx}^D$ ocorre um quase cancelamento da parte imaginária da hiperpolarizabilidade na região de energia mais alta. Como $\text{Im}\gamma_{xxxx}^{cut}$ não contribui de forma alguma para a absorção de dois fótons, pode-se concluir que, no caso de um sistema de dois níveis (transição dipolar), a aproximação utilizada para obtermos γ_{xxxx}^{TP} mostra-se apropriada.

Na figura 2.5a temos o resultado da conversão de $\text{Im}\gamma_{xxx}^D$ em δ^D e na figura 2.5b temos o detalhe da região de absorção de dois fótons. Antes de qualquer coisa pode-se ressaltar que, comparados com os valores de δ^N , os valores de δ^D obtidos são muito pequenos ($\sim 10^{-3}\text{GM}$). Esta comparação, entretanto, deve ser vista com um pouco de cautela devido ao fato de estarmos implicitamente assumindo que todos os parâmetros dipolares dos nossos modelos (μ_{fo} , μ_{op} , μ_{fp} e $\Delta\mu_p$) possuem valores iguais. Uma comparação mais rigorosa entre as diversas componentes de $\delta(\omega)$ exige que se levem em conta valores relativos de μ_{fo} , μ_{op} , μ_{fp} e $\Delta\mu_p$ mais realistas. O detalhe mais importante a ser observado na figura 2.5b é o fato de, na região de absorção de dois fótons, os valores máximos das seções de choque, δ_{max}^D , serem todos muito parecidos (uma propriedade já antecipada na seção 2.1). A semelhança entre as curvas vai além de apenas as suas alturas, ao serem superpostas as curvas são, na região do pico de absorção de dois fótons, praticamente indistinguíveis (figura 2.6a). Pode-se também demonstrar que a largura à meia altura dos picos de absorção de dois fótons é aproximadamente igual a $\hbar\Gamma$.

Na figura 2.6b temos a comparação entre o valor de δ_{max}^D (linha

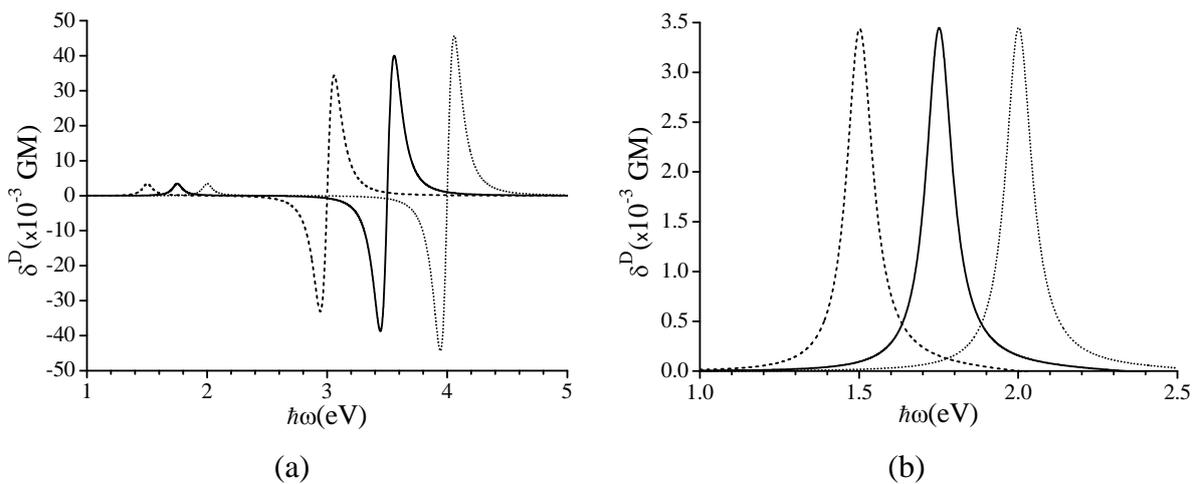


Figura 2.5. a) δ^D versus ω para diferentes valores de E_{pf} . b) Detalhe da região de absorção de dois fótons de δ^D versus ω para diferentes valores de E_{pf} . A linha tracejada é para $E_{pf} = 3,0\text{eV}$, a linha contínua para $E_{pf} = 3,5\text{eV}$ e a linha pontilhada para $E_{pf} = 4,0\text{eV}$.

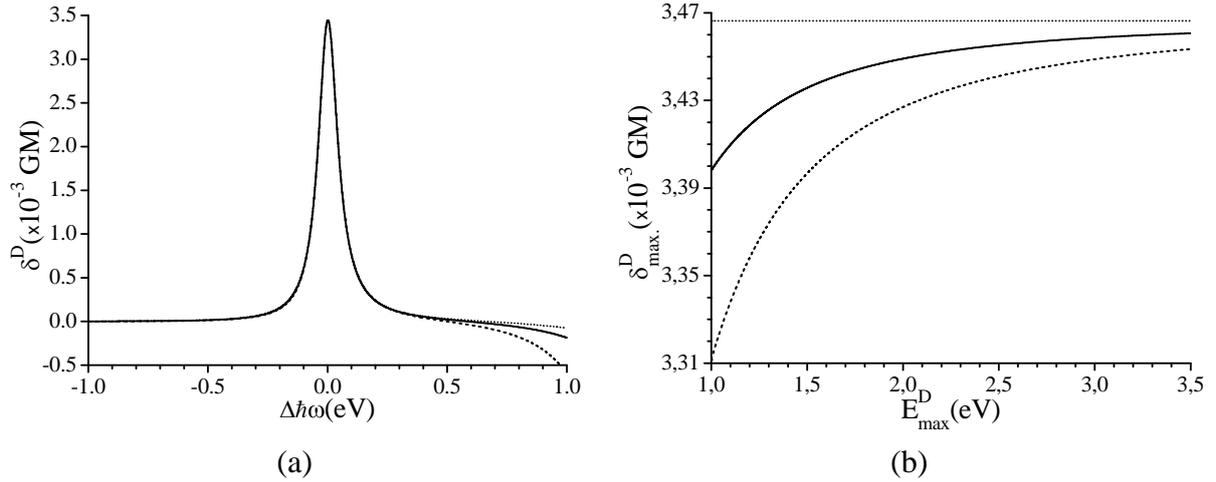


Figura 2.6. a) Superposição das três curvas de δ^D da figura 2.5b. A linha tracejada é para $E_{pf} = 3,0\text{eV}$, a linha contínua para $E_{pf} = 3,5\text{eV}$ e a linha pontilhada para $E_{pf} = 4,0\text{eV}$. b) Comparação entre os valores de δ_{\max}^D obtidos do sistema-modelo de dois níveis (linha contínua), os valores do sistema-modelo de dois níveis corrigido pela componente negativa δ_{\max}^{D+N} (linha tracejada) e o valor de δ_{\max}^{2L} obtido da aproximação de dois níveis (linha pontilhada). Nesta figura E_{\max}^D é a energia dos dois fótons absorvidos.

contínua), obtido da equação 12, versus a energia dos dois fótons absorvidos ($E_{\max}^D = \frac{1}{2}E_{pf}$) e o valor obtido da aproximação de dois níveis (equação 13), δ_{\max}^{2L} (linha pontilhada). Na figura encontram-se valores de energia que abrangem transições de dois fótons desde o infravermelho ($E_{\max}^D = 1,0\text{eV} \cong 1240\text{nm}$) até o ultravioleta ($E_{\max}^D = 3,5\text{eV} \cong 354\text{nm}$). O ponto mais importante a ser observado nesta figura é a excelente concordância entre os valores exatos (δ_{\max}^D) e os valores previstos pela aproximação de dois níveis (δ_{\max}^{2L}). Para $E_{\max}^D = 1,0\text{eV}$, que é a região do gráfico onde o erro é maior, este é de apenas 2%. A aproximação de dois níveis é, portanto, uma excelente aproximação para δ_{\max}^D .

O cálculo completo da seção de choque envolve além de δ^D a componente negativa δ^N . Na figura 2.6b temos a comparação entre o valor de δ_{\max}^D (linha contínua) e o valor corrigido pela componente negativa da seção de choque δ_{\max}^{D+N} (linha tracejada). Pode-se observar que, na região de energia

estudada, as correções devidas à componente negativa são pequenas. Nós temos que δ^N só é significativamente diferente de zero em torno de E_{pf} (região de absorção de um fóton) e, no sistema de dois níveis, o pico de absorção de dois fótons encontra-se relativamente bem separado em torno de $\frac{1}{2}E_{pf}$. Para $E_{\max}^D = 1,0\text{eV}$, que é a região do gráfico onde a distância entre os picos de absorção de um e dois fótons é menor, a diferença entre os valores com e sem correção pela componente negativa é de apenas 2,6%.

No caso de transições envolvendo três níveis (veja a seguir) existe a necessidade se ajustar as energias dos estados excitados de forma a evitar a condição de dupla ressonância ($E_{of} = \frac{1}{2}E_{pf}$). Perto da condição de dupla ressonância, a contribuição de δ^N é extremamente importante. No caso de transições dipolares este problema de dupla ressonância não existe (a energia dos fótons absorvidos é sempre a metade da energia de transição via absorção de um fóton). Portanto, caso se consiga encontrar sistemas com valores realmente elevados de μ_{fp} e $\Delta\mu_p$, será então possível a produção de materiais transparentes com elevados valores de δ_{\max} .

2.2.3- Sistema-Modelo Quadrupolar

Vamos agora estudar a excitação de dois fótons em um sistema de três níveis (transição quadrupolar). Neste caso estamos interessados na contribuição quadrupolar, γ_{xxxx}^Q , da componente da hiperpolarizabilidade responsável pela absorção de dois fótons, γ_{xxxx}^{TP} . A seção de choque obtida de $\text{Im}\gamma_{xxxx}^Q$, δ^Q , depende de três parâmetros: ω , a energia de transição para o estado que absorve um fóton ($E_{of} = \hbar\omega_{of}$) e a energia de transição para o estado que absorve dois fótons ($E_{pf} = \hbar\omega_{pf}$). Neste caso, o sistema pode ser excitado via absorção de um fóton de energia E_{of} ou de dois fótons de energia $\frac{1}{2}E_{pf}$.

A princípio, a presença de três parâmetros parece fazer a análise de $\text{Im}\gamma_{xxxx}^Q$ mais complicada do que nos casos de $\text{Im}\gamma_{xxxx}^N$ e $\text{Im}\gamma_{xxxx}^D$. Entretanto, pode-se demonstrar analiticamente que, se a condição $2E_{of} - E_{pf} = \varepsilon$, onde ε é uma constante, for satisfeita, as curvas de $\text{Im}\gamma_{xxxx}^Q$ versus ω possuem formas idênticas (figura 2.7a). A demonstração desta propriedade pode ser realizada através de três passos simples. O primeiro passo é pegar a parte imaginária da equação 7 com $i = j = k = l$, $q = o$, $\Gamma = \text{constante}$ e os dipolos de transição μ_{fo} e μ_{op} iguais a 1 Debye (a igualdade dos dipolos de transição é conveniente, mas não necessária, para esta demonstração). Fica-se então com uma função que depende de E_{of} , E_{pf} e $\hbar\omega$. O próximo passo é realizar a substituição $E_{pf} = 2E_{of} - \varepsilon$. A função resultante passa a depender de E_{of} , ε e $\hbar\omega$. O último passo é fazer a substituição $\omega = \Delta\omega + \omega_{of}$ (que nada mais é do que uma operação de translação da função). A função resultante, que chamaremos de Q , passa, então, a depender apenas de ε e $\Delta\omega$. Em outras palavras, o valor de ε é o único responsável por determinar o formato do gráfico de $\text{Im}\gamma_{xxxx}^Q$ versus $\Delta\omega$. Na realidade o parâmetro ε nada mais é do que \hbar multiplicado pelo fator de

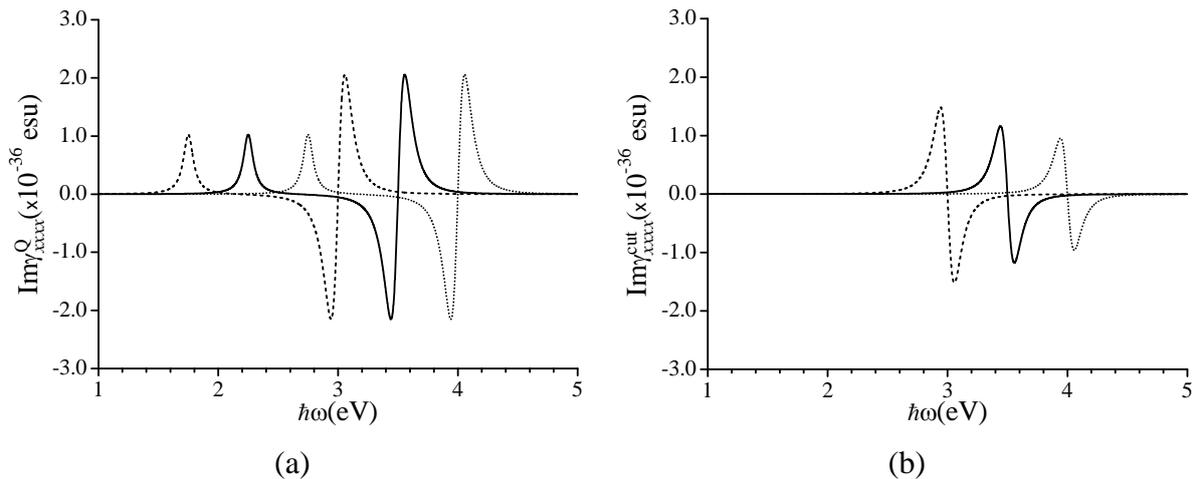


Figura 2.7. a) Parte imaginária de γ_{xxxx}^Q versus ω para diferentes combinações de E_{of} e E_{pf} com $\varepsilon = 2,5\text{eV}$. b) Parte imaginária de $\gamma_{xxxx}^{\text{cut}}$ versus ω para diferentes combinações de E_{of} e E_{pf} com $\varepsilon = 2,5\text{eV}$. A linha tracejada é para $E_{of} = 3,0\text{eV}$ e $E_{pf} = 3,5\text{eV}$, a linha contínua para $E_{of} = 3,5\text{eV}$ e $E_{pf} = 4,5\text{eV}$ e a linha pontilhada para $E_{of} = 4,0\text{eV}$ e $E_{pf} = 5,5\text{eV}$.

dissintonia definido para a aproximação de três níveis na seção 2.1 (equação 11).

Primeiramente vamos estudar apenas os casos em que as excitações via absorção de dois fótons ocorrem com fótons de energia menor do que a necessária para excitar o sistema via absorção de um fóton ($\frac{1}{2}E_{pf} < E_{of}$). Portanto, analisaremos primeiro as curvas de $\text{Im}\gamma_{xxx}^Q$ e δ^Q em função de ε para valores de ε não negativos. Como no caso do sistema de dois níveis, as curvas de $\text{Im}\gamma_{xxx}^Q$ versus ω possuem duas regiões. O pico na região de baixa energia é centrado em torno de $\frac{1}{2}E_{pf}$ e representa a absorção de dois fótons. A região de energia mais alta possui um máximo e um mínimo centrados em torno de E_{of} (onde $\text{Im}\gamma_{xxx}^N$ é diferente de zero e onde ocorre a absorção de um fóton).

Antes de continuarmos analisando $\text{Im}\gamma_{xxx}^Q$ é interessante estudarmos a validade da aproximação que utilizamos para obter γ_{xxx}^{TP} (equação 7). Na figura 2.7b temos a parte imaginária dos 20 termos de γ_{xxx} que foram removidos, $\gamma_{xxx}^{\text{cut}}$, para as mesmas condições utilizadas na figura 2.7a. Pode-se observar que $\text{Im}\gamma_{xxx}^{\text{cut}}$ só possui contribuições na região em torno de E_{of} . Também se pode observar que a parte imaginária de $\gamma_{xxx}^{\text{cut}}$ resulta em curvas diferentes mesmo quando se mantêm o valor de ε fixo. Portanto, ao adicionarmos $\text{Im}\gamma_{xxx}^{\text{cut}}$ a $\text{Im}\gamma_{xxx}^Q$ as curvas resultantes deixam de ser iguais e perde-se uma propriedade muito interessante de $\text{Im}\gamma_{xxx}^Q$. Baseado no fato de $\text{Im}\gamma_{xxx}^{\text{cut}}$ não contribuir para o processo de absorção de dois fótons podemos concluir que, também no caso de um sistema de três níveis (transição quadrupolar), a aproximação utilizada para obtermos γ_{xxx}^{TP} mostra-se apropriada.

Como o formato das curvas só depende de ε , nós podemos facilitar a análise de $\text{Im}\gamma_{xxx}^Q$ fixando uma das energias de transição e estudando as

propriedades de $\text{Im}\gamma_{xxxx}^Q$ baseando-se apenas na outra energia de transição. Na figura 2.8a temos o resultado de fixarmos $E_{of} = 3,5\text{eV}$ e variarmos apenas E_{pf} . Podemos observar que, quando a distância entre as regiões de absorção de um e dois fótons, dada por $\frac{1}{2}\varepsilon$, diminui, a intensidade dos picos aumenta. Este resultado já era esperado baseado na aproximação de três níveis (equação 11).

Na figura 2.8b temos o resultado da conversão das curvas de $\text{Im}\gamma_{xxxx}^Q$ da figura 2.8a em δ^Q . A multiplicação de $\text{Im}\gamma_{xxxx}^Q$ por ω^2 faz com que, mesmo no caso de termos valores de ε iguais, a intensidade dos picos aumente à medida que E_{pf} aumenta. Tomadas as devidas precauções ao fazermos comparações entre as diferentes contribuições de $\delta(\omega)$, pode-se observar que, para os valores de E_{pf} aqui estudados, os valores de δ^Q obtidos são maiores do que os valores de δ^D , mas ainda menores do que no caso de δ^N . Pode-se demonstrar que, no intervalo $1,0 < \varepsilon < E_{of}$ ($2E_{of} - 1,0 > E_{pf} > E_{of}$), a largura à meia altura dos picos de absorção de dois fótons é aproximadamente igual a $\hbar\Gamma$. A condição $\varepsilon < E_{of}$ é necessária para garantir que o valor de E_{pf} seja maior do que E_{of} (esta

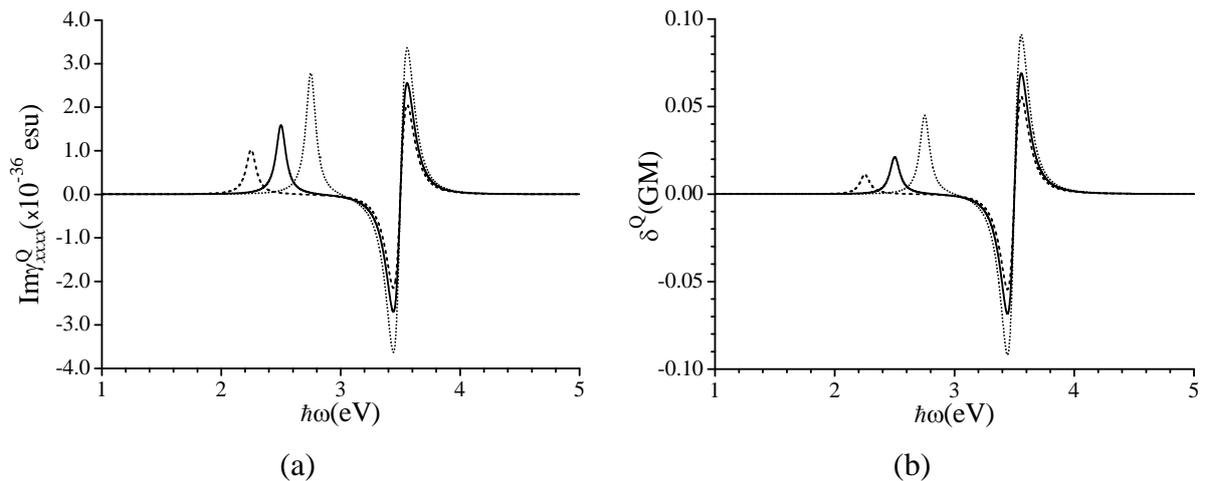


Figura 2.8. a) Parte imaginária de γ_{xxxx}^Q versus ω para diferentes valores de E_{pf} com $E_{of} = 3,5\text{eV}$. b) δ^Q versus ω para diferentes valores de E_{pf} com $E_{of} = 3,5\text{eV}$. A linha tracejada é para $E_{pf} = 4,5\text{eV}$ ($\varepsilon = 2,5\text{eV}$), a linha contínua para $E_{pf} = 5,0\text{eV}$ ($\varepsilon = 2,0\text{eV}$) e a linha pontilhada para $E_{pf} = 5,5\text{eV}$ ($\varepsilon = 1,5\text{eV}$).

condição é uma das premissas do modelo sendo estudado). O valor $\varepsilon = 1,0\text{eV}$ pode ser considerado como a fronteira entre termos a absorção de dois fótons suficientemente longe ou muito perto da condição de dupla ressonância. Este ponto ficará mais claro quando analisarmos a figura 2.10 a seguir.

Até agora, a análise de δ^Q foi restrita a valores de E_{of} e E_{pf} que resultam em bandas de absorção de um e dois fótons relativamente distantes (longe da condição de dupla ressonância $\varepsilon = 0\text{eV}$). Na figura 2.9a temos o gráfico de δ^Q versus ω para diversos valores de ε próximos da condição de dupla ressonância para $E_{of} = 3,5\text{eV}$. Podemos observar que, à medida que ε diminui, ocorre uma “colisão” entre o pico de absorção de dois fótons e o máximo de δ^Q localizado à direita de E_{of} . O resultado desta “colisão” é o desaparecimento do mínimo de δ^Q localizado à esquerda de E_{of} e o aparecimento de um máximo no seu lugar. Pode-se observar que, à medida que ε diminui, o valor de δ^Q neste máximo primeiro aumenta e depois diminui.

Na figura 2.9b temos a seção de choque derivada dos 20 termos da hiperpolarizabilidade que foram removidos para gerar a equação 7, δ^{cut} , para as

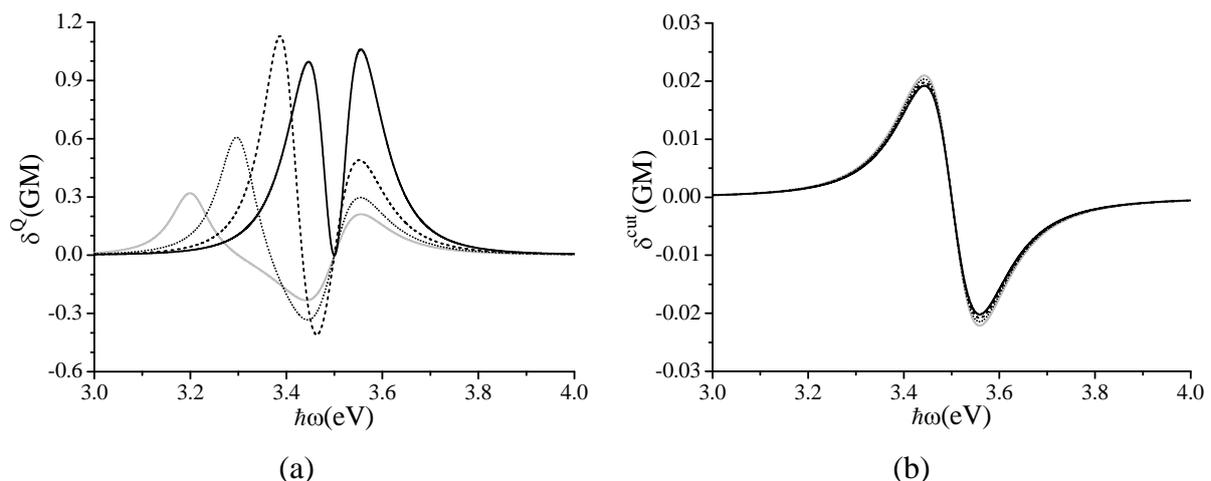


Figura 2.9. a) δ^Q versus ω para diferentes valores de E_{pf} com $E_{of} = 3,5\text{eV}$. b) δ^{cut} versus ω para diferentes valores de E_{pf} com $E_{of} = 3,5\text{eV}$. A linha cinza é para $E_{pf} = 6,4\text{eV}$ ($\varepsilon = 0,6\text{eV}$), a linha pontilhada para $E_{pf} = 6,6\text{eV}$ ($\varepsilon = 0,4\text{eV}$), a linha tracejada para $E_{pf} = 6,8\text{eV}$ ($\varepsilon = 0,2\text{eV}$) e a linha contínua para $E_{pf} = 7,0\text{eV}$ ($\varepsilon = 0\text{eV}$).

mesmas condições utilizadas na figura 2.9a. Pode-se observar que os valores de δ^{cut} são, mesmo perto da condição de dupla ressonância, muito pouco relevantes quando comparados aos valores de δ^Q .

Assumindo-se que a energia dos fótons absorvidos na excitação de dois fótons é rigorosamente dada por $E_{\max}^Q = \frac{1}{2} E_{pf}$, pode-se observar na figura 2.10a que, para ε muito pequeno, a posição do máximo de menor energia, E_{peak}^Q , deixa de ser coincidente com E_{\max}^Q . Nesta figura estamos considerando apenas excitações de dois fótons nas quais $E_{\max}^Q < E_{of}$ ($\varepsilon > 0\text{eV}$).

Vamos assumir agora que o valor máximo da seção de choque para absorção de dois fótons no modelo quadrupolar, δ_{\max}^Q , ocorre para E_{\max}^Q . Baseando-se na figura 2.10a pode-se observar que esta premissa é essencialmente exata longe da condição de dupla ressonância. Na figura 2.10b temos a comparação entre o valor de δ_{\max}^Q (linha contínua), obtido da equação

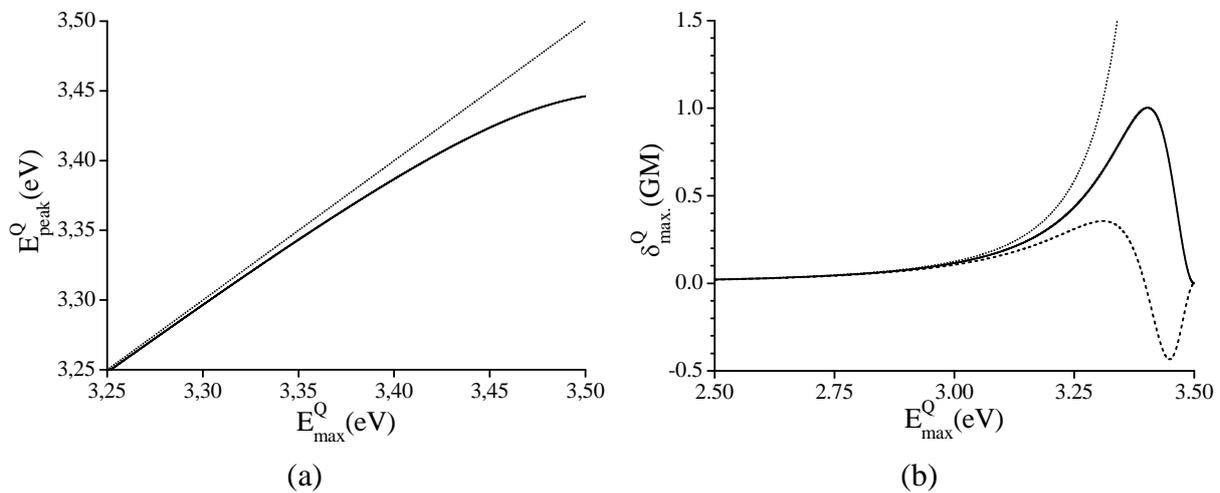


Figura 2.10. a) Comparação entre a energia dos dois fótons absorvidos (E_{\max}^Q) e a posição do máximo de δ^Q de menor energia (E_{peak}^Q). A linha pontilhada é uma reta de coeficiente angular unitário. b) Comparação entre os valores de δ_{\max}^Q obtidos do sistema-modelo de três níveis (linha contínua), os valores de δ_{\max}^{3L} obtidos da aproximação de três níveis (linha pontilhada) e os valores corrigidos pela componente negativa δ_{\max}^{Q+N} (linha tracejada). Nesta figura E_{\max}^Q é a energia dos dois fótons absorvidos. Para fazer estas curvas utilizamos $E_{of} = 3,5\text{eV}$.

10, versus E_{\max}^Q e o valor obtido da aproximação de três níveis (equação 11), $\delta_{\max.}^{3L}$, (linha pontilhada) para $E_{of} = 3,5\text{eV}$. Como já foi antecipado na seção 2.1, pode-se observar que, enquanto $\delta_{\max.}^{3L}$ diverge para $E_{\max}^Q = 3,5\text{eV}$ ($\varepsilon = 0\text{eV}$), o valor de $\delta_{\max.}^Q$ passa por um máximo e depois converge para zero. O mais importante a ser observado nesta figura é que, para $E_{\max}^Q < 3,0\text{eV}$ ($\varepsilon > 1,0\text{eV}$), os valores de $\delta_{\max.}^Q$ e $\delta_{\max.}^{3L}$ são, para efeitos práticos, coincidentes (pode-se demonstrar que, independentemente do valor de E_{of} , para $\varepsilon = 1,0\text{eV}$ a diferença entre $\delta_{\max.}^Q$ e $\delta_{\max.}^{3L}$ é de 8%). Este resultado atesta a boa qualidade da aproximação de três níveis longe da condição de dupla ressonância.

Na figura 2.10b o máximo de $\delta_{\max.}^Q$ encontra-se em $E_{\max}^Q \cong 3,40\text{eV}$ e o valor da função neste máximo é $\delta_{\max.}^Q \cong 1,00\text{GM}$. Para $E_{\max}^Q = 3,0\text{eV}$ o valor de $\delta_{\max.}^Q$ já é uma ordem de grandeza menor do que o valor na posição do máximo. Esta diminuição na seção de choque é o preço a ser pago para ficarmos longe da condição de dupla ressonância.

Analisando o gráfico de $\delta_{\max.}^Q$ dividido pelo quadrado de E_{\max}^Q pudemos observar que a curva resultante possui um formato independente do valor de E_{of} utilizado para fazer o gráfico. Em outras palavras, as curvas de $\delta_{\max.}^Q$ dividido pelo quadrado de E_{\max}^Q , para valores de E_{of} diferentes, são idênticas, exceto por uma translação no eixo das abscissas. Este resultado implica em podermos observar que, à medida que aumentamos o valor de E_{of} , o valor de $\delta_{\max.}^Q$ no máximo da curva também aumenta.

Para completar o cálculo da seção de choque para absorção de dois fótons para o modelo quadrupolar precisamos adicionar a componente negativa δ^N ao valor de δ^Q . Na figura 2.10b temos a comparação entre o valor de $\delta_{\max.}^Q$ (linha contínua) e o valor corrigido pela componente negativa $\delta_{\max.}^{Q+N}$ (linha tracejada)

para $E_{of} = 3,5\text{eV}$. A primeira coisa que se pode observar é o fato de δ^N ser extremamente importante para descrever a seção de choque perto da condição de dupla ressonância. Pode-se observar que, ao nos aproximarmos da condição de dupla ressonância, a componente negativa δ^N passa a dominar o valor de $\delta_{\text{max.}}^{Q+N}$ resultando em valores negativos para esta seção de choque. Para $E_{\text{max.}}^Q = 3,50\text{eV}$ o valor de $\delta_{\text{max.}}^{Q+N}$ é um pouco maior que zero ($1,7 \times 10^{-3}\text{GM}$). Também nesta figura podemos observar que, para $E_{\text{max.}}^Q < 3,0\text{eV}$ ($\varepsilon > 1,0\text{eV}$), os valores de $\delta_{\text{max.}}^Q$ com e sem correção são muito próximos (variando-se o valor de E_{of} , para $\varepsilon = 1,0\text{eV}$, pudemos observar que a diferença entre as duas curvas varia entre 8 e 10%, com o erro diminuindo à medida que E_{of} aumenta).

Na figura 2.10b o máximo de $\delta_{\text{max.}}^{Q+N}$ encontra-se em $E_{\text{max.}}^Q \cong 3,31\text{eV}$ e o valor da função neste máximo é $\delta_{\text{max.}}^{Q+N} \cong 0,36\text{GM}$. Ou seja, comparado com $\delta_{\text{max.}}^Q$ o máximo de $\delta_{\text{max.}}^{Q+N}$ é menor e ocorre com energia mais baixa. Para $E_{\text{max.}}^Q = 3,0\text{eV}$, que é um valor longe da condição de dupla ressonância, o valor de $\delta_{\text{max.}}^{Q+N}$ cai para apenas 30% do valor na posição do máximo. À medida que se aumenta o valor de E_{of} pudemos observar que o valor de $\delta_{\text{max.}}^{Q+N}$ no máximo da curva também aumenta.

Os resultados mostrados na figura 2.10 nos mostram que o valor $\varepsilon = 1,0\text{eV}$, situação na qual a distância entre os picos de absorção de um e dois fótons é igual $0,5\text{eV}$, pode ser considerado como a fronteira entre termos a absorção de dois fótons suficientemente longe ou muito perto da condição de dupla ressonância. Pode-se observar que, para valores de ε maiores do que $1,0\text{eV}$, a aproximação de três níveis funciona relativamente bem e a correção devida à componente negativa da seção de choque não é muito grande (figura 2.10b).

Antes de continuarmos vamos discutir rapidamente a implicação de

utilizamos valores de ε negativos ($\frac{1}{2}E_{pf} > E_{of}$) no cálculo da seção de choque para absorção de dois fótons. Já descrevemos o procedimento a ser executado para demonstrarmos que a forma do gráfico da função $\text{Im}\gamma_{xxx}^Q$ depende apenas do valor de ε . Neste procedimento obtivemos a função $Q(\varepsilon, \Delta\omega)$. Iremos agora descrever como podemos facilmente demonstrar que o efeito de substituirmos o valor de ε por $-\varepsilon$ no gráfico da função Q é equivalente a uma reflexão da função em torno do eixo vertical $\Delta\omega = 0$ ($\hbar\omega = E_{of}$). Primeiro se toma a função $Q(\varepsilon, \Delta\omega)$ e substitui-se o valor de ε por $-\varepsilon$. Se agora substituirmos o valor de $\Delta\omega$ por $-\Delta\omega$ na função resultante, que corresponde apenas a uma mudança na direção da leitura do gráfico, resulta que $Q(-\varepsilon, -\Delta\omega) = Q(\varepsilon, \Delta\omega)$. Em outras palavras, os gráficos para valores negativos de ε podem ser obtidos da figura 2.8a através de uma reflexão em torno do eixo vertical $E_{of} = 3,5\text{eV}$. Como agora o pico de absorção de dois fótons para ε negativo encontra-se em energia maior do que o pico correspondente obtido com ε positivo, ao convertermos $\text{Im}\gamma_{xxx}^Q$ em seção de choque o valor obtido de δ_{max}^Q para ε negativo será maior do que o obtido com ε positivo. Isto representa uma aparente vantagem em termos absorção de dois fótons para estados onde $\frac{1}{2}E_{pf} > E_{of}$. O resultado mais importante da análise de valores de ε negativos é que agora podemos generalizar a regra que nos diz se estamos suficientemente longe da condição de dupla ressonância para $|\varepsilon| > 1,0\text{eV}$.

Pode-se, então, concluir que para maximizarmos o valor da seção de choque para o modelo quadrupolar precisamos, além de aumentar os valores de μ_{fo} e μ_{op} : (i) aumentar a energia de transição para o estado que absorve um fóton (E_{of}); e (ii) encontrar um valor apropriado (ajustando ε) para a energia de transição para o estado que absorve dois fótons (E_{pf}). Outra alternativa para aumentarmos a seção de choque seria termos os estados excitados arranjos de

forma que a energia dos dois fótons absorvidos seja maior do que a energia necessária para excitarmos o sistema via absorção de um fóton ($\frac{1}{2}E_{pf} > E_{of}$).

Procedimento Computacional

A primeira tarefa deste trabalho foi a de escrever um programa em Fortran 90 que utilizasse as equações de soma sobre estados para calcular os valores das seções de choque para absorção de dois fótons em função da frequência do laser incidente, $\delta(\omega)$, para as moléculas de nosso interesse. Para tanto implementamos apenas a parte imaginária das equações 7 e 8 no nosso programa.

No cálculo de $\delta(\omega)$ incluímos nos somatórios das equações 7 e 8 os cem estados excitados de energia mais baixa. Nós escolhemos realizar os nossos cálculos de $\delta(\omega)$ apenas para uma região do espectro que fosse transparente para absorção de um fóton. A região escolhida foi a de energia menor do que a energia de transição para o primeiro estado excitado o acessível por absorção de um fóton. Para tanto restringimos o somatório em p na equação que define γ_{ijkl}^{TP} apenas para termos para os quais $\frac{1}{2}\hbar\omega_{pf}$ fosse inferior à energia de o . Outra simplificação que introduzimos nos nossos cálculos foi a de restringirmos os somatórios em o e q apenas para estados cujos dipolos de transição μ_{fo} e μ_{qf} tivessem módulos maiores ou iguais $0,1D$. Estas simplificações tornaram os cálculos de $\delta(\omega)$ pelo nosso programa bastante rápidos.

Para obter os valores das energias ($\hbar\omega_{of}$) e dos dipolos de transição (μ_{op}^i) necessários nas equações 7 e 8, empregamos métodos de cálculo de estrutura eletrônica semi-empíricos. Os métodos semi-empíricos apareceram como

alternativas para realizarem-se cálculos normalmente inacessíveis via métodos de estrutura eletrônica *ab-initio*. No nosso caso em particular, nós realizamos cálculos de $\delta(\omega)$ para centenas de moléculas diferentes.

Os valores de $\hbar\omega_{of}$ e μ_{op}^i foram obtidos através de cálculos de interação de configuração (CI) com um Hamiltoniano INDO/S⁸⁰ no programa ZINDO⁸¹. Escolhemos realizar cálculos de interação de configuração envolvendo apenas excitações simples (CIS) com uma janela de excitação envolvendo, exceto quando dito ao contrário, todos os orbitais ocupados e todos os desocupados. Para podermos realizar os cálculos CIS, precisamos primeiro otimizar as geometrias das moléculas, o que foi feito utilizando-se o método semi-empírico AM1⁸² no programa MOPAC 2000⁸³. Na próxima seção mostraremos que este procedimento é capaz de produzir valores de $\delta(\omega)$ úteis para realizarmos a modelagem molecular de sistemas para aplicações de absorção de dois fótons.

3.1- Validação do Procedimento Computacional

Para mostrar que o procedimento computacional proposto acima é válido, precisamos mostrar que este é capaz de nos dar tanto resultados razoáveis para os comprimentos de onda de absorção de um (λ_{opa}) e dois fótons (λ_{tpa}) quanto valores úteis para a máxima seção de choque para absorção de dois fótons ($\delta_{max.}$). O nosso objetivo neste trabalho é o de realizar a modelagem molecular de sistemas orgânicos com valores elevados de seção de choque para absorção de dois fótons, portanto valores exatos de $\delta_{max.}$ não são essenciais. No nosso caso é suficiente que o procedimento computacional seja capaz de ordenar um conjunto de moléculas de uma série homóloga em termos de valores crescentes de $\delta_{max.}$. Por outro lado, a previsão de valores razoavelmente exatos de λ_{opa} e λ_{tpa} é importante para garantirmos que os picos de absorção de um e dois fótons não sejam próximos demais. Mostraremos nesta seção que o procedimento

acima é capaz de produzir valores de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} , apropriados para a realização de estudos de modelagem molecular de sistemas para aplicações envolvendo absorção de dois fótons.

Na literatura, os cálculos INDO/S utilizados para se obter as energias de dipolos de transição são realizados com a inclusão de excitações duplas via CI de simples e duplas (CISD) ou CI de multireferência. O motivo alegado para a inclusão de excitações duplas nos cálculos INDO/S é a importância da correlação eletrônica para produzir bons resultados para o δ_{max} calculado. Entretanto, no caso de moléculas orgânicas, o método semi-empírico INDO/S foi parametrizado para reproduzir o espectro de absorção linear (λ_{opa}) através de cálculos CI que incluam apenas excitações simples (CIS). Portanto, a princípio espera-se que apenas cálculos CIS sejam capazes de dar resultados comparáveis com o experimento e que a inclusão de excitações duplas nos cálculos distancie os resultados obtidos do experimento. Portanto, como forma de validação do nosso procedimento computacional, iremos agora comparar cálculos CIS com cálculos CI onde se incluem excitações duplas.

Nós selecionamos como grupo de validação uma série homóloga de quatro moléculas (figura 3.1) para as quais valores de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} foram

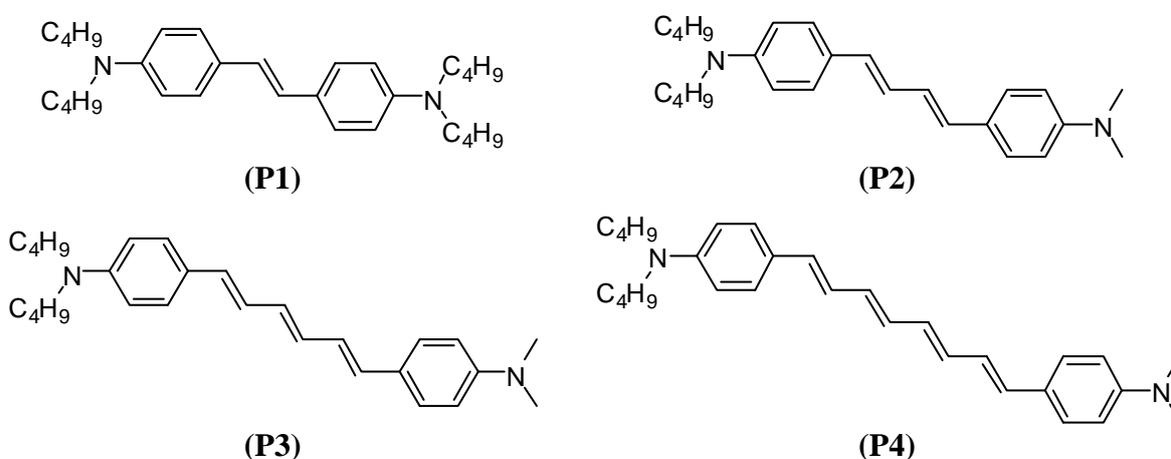


Figura 3.1. Moléculas selecionadas para testar o procedimento computacional utilizado no nosso trabalho. Os valores de δ_{max} , λ_{opa} e λ_{tpa} foram determinados tanto experimentalmente quanto computacionalmente por Rumi e colaboradores³⁹.

sistematicamente medidos experimentalmente pelo método da fluorescência induzida por absorção de dois fótons utilizando pulsos de nanossegundos e picossegundos e calculados utilizando CI de duplas de múltipla referência, MRD-CI, por Rumi e colaboradores³⁹. Para realizar os seus cálculos MRD-CI Rumi e colaboradores substituíram os grupamentos butil presentes nos compostos sintetizados por metil. Nos nossos cálculos, nós preservamos os grupamentos butil das moléculas sintetizadas.

Nós escolhemos realizar três conjuntos de cálculos CI para compararmos com os resultados experimentais e computacionais de Rumi e colaboradores³⁹. O primeiro conjunto é composto por cálculos INDO/S com CIS envolvendo todos os orbitais ocupados e desocupados da molécula, ou seja, o procedimento computacional descrito na seção anterior. O segundo conjunto, chamado de CIS+5D, é composto por cálculos envolvendo, além das excitações simples entre todos os orbitais ocupados e desocupados, todas as excitações duplas entre os cinco orbitais ocupados de energia mais alta e os cinco orbitais desocupados de energia mais baixa. No terceiro conjunto, chamado de CI50S+10D, incluímos excitações simples apenas entre os 50 orbitais ocupados de energia mais alta e os 50 orbitais desocupados de energia mais baixa e aumentamos a janela de excitações duplas para incluir os dez orbitais ocupados de energia mais alta e os dez orbitais desocupados de energia mais baixa.

Na tabela 3.1 temos a comparação entre os comprimentos de onda de absorção de um fóton (λ_{opa}) calculados pelo nosso procedimento CIS e pelos procedimentos computacionais que incluem excitações duplas (CIS+5D e

Tabela 3.1. Comprimento de onda (em nm) para absorção de um fóton (λ_{opa}) para as moléculas da figura 3.1. Os resultados experimentais foram obtidos por Rumi e colaboradores³⁹.

Molécula	Experimental	CIS	CIS+5D	CI50S+10D
(P1)	374	358	281	246
(P2)	390	379	288	240
(P3)	412	400	301	249
(P4)	430	416	314	242

CI50S+10D). Na tabela também temos os valores experimentais de λ_{opa} obtidos por Rumi e colaboradores³⁹ para o nosso conjunto de validação (figura 3.1). No seu artigo, eles não colocaram os valores de λ_{opa} obtidos pelo seu procedimento MRD-CI. Como já era esperado, o cálculo CIS foi o que mais se aproximou do resultado experimental (é para isso que o Hamiltoniano INDO/S foi parametrizado). Ao adicionarmos excitações duplas aos cálculos CIS+5D e CI50S+10D observa-se que os valores calculados distanciam-se dos valores experimentais. Os erros chegam a ultrapassar 100nm para os cálculos CIS+5D. No caso dos cálculos CI50S+10D os valores calculados de λ_{opa} apresentam sérios erros numéricos e qualitativos. Pode-se observar primeiro que todos os valores de λ_{opa} calculados encontram-se espremidos em torno de 244nm. Outra falha grave dos cálculos CI50S+10D é o fato de estes não reproduzirem as tendências experimentais dos valores de λ_{opa} . Enquanto os valores experimentais de λ_{opa} aumentam com o comprimento da cadeia poliênica, os valores calculados pelo procedimento CI50S+10D não seguem esta ordem.

Antes de continuarmos com as comparações dos valores de λ_{ipa} e δ_{max} , é interessante discutirmos o número de máximos de absorção de dois fótons, de energia inferior à energia do máximo de absorção de um fóton, fornecidos por cada um dos procedimentos computacionais e compará-los com os resultados experimentais. No seu artigo Rumi e colaboradores³⁹ reportam a observação experimental de apenas um máximo de absorção de dois fótons para cada molécula. No caso dos seus cálculos MRD-CI eles também reportam apenas um máximo de absorção de dois fótons. Nos nossos cálculos das moléculas do conjunto de validação (figura 3.1) nós observamos que, no caso das moléculas **(P2)**, **(P3)** e **(P4)**, o procedimento CIS faz a previsão de apenas um máximo de absorção de dois fótons. No caso da molécula **(P1)** o procedimento CIS produz dois máximos de absorção de dois fótons. Entretanto, o segundo máximo,

localizado em 571nm, possui uma seção de choque de apenas 8GM. Na nossa análise a seguir nós estamos desconsiderando este segundo máximo como sendo muito fraco. No caso do procedimento CIS+5D nós observamos a aparição de até cinco máximos de absorção de dois fótons. Algumas destas transições de dois fótons possuem seções de choque de valores comparáveis aos descritos na tabela 3.3 a seguir. No caso do procedimento CI50S+10D nós tivemos resultados com até oito estados absorvendo dois fótons de energia inferior à energia do máximo de absorção de um fóton. No caso dos procedimentos CIS+5D e CI50S+10D nós selecionamos apenas a transição de dois fótons mais forte de cada molécula para ser colocada nas tabelas 3.2 e 3.3 a seguir.

Na tabela 3.2 temos os valores experimentais dos comprimentos de onda de absorção de dois fótons (λ_{tpa}) obtidos por Rumi e colaboradores³⁹ tanto com pulsos de nanossegundos quanto com pulsos de picossegundos para o nosso conjunto de validação (figura 3.1). Nesta tabela também temos os valores obtidos pelos procedimentos computacionais MRD-CI (por Rumi e colaboradores), CIS, CIS+5D e CI50S+10D. Nos seus cálculos MRD-CI, Rumi e colaboradores engajaram em processo de seleção das configurações a serem incluídas no CI. Nos nossos procedimentos CIS, CIS+5D e CI50S+10D nós não realizamos nenhum tipo de seleção de configurações. Nós incluímos todas as configurações que podem ser geradas pela janela de excitação utilizada. Apesar desta diferença nos procedimentos, os valores obtidos utilizando o nosso procedimento CIS são muito similares aos valores obtidos por eles com o seu

Tabela 3.2. Comprimento de onda (em nm) para absorção de dois fótons (λ_{tpa}) para as moléculas da figura 3.1. Os resultados experimentais (tanto com pulsos de nanossegundos quanto com pulsos picossegundos) e os cálculos MRD-CI foram obtidos por Rumi e colaboradores³⁹.

Molécula	Experimental		MRD-CI	CIS	CIS+5D	CI50S+10D
	ns	ps				
(P1)	600	605	484	495	341	357
(P2)	640	640	519	523	356	352
(P3)	710	695	544	548	369	364
(P4)	730	695	564	569	381	365

procedimento MRD-CI. Sendo similares, ambos os procedimentos subestimam o valor de λ_{tpa} e apresentam erros maiores do que 100nm em relação aos valores experimentais. A inclusão de duplas nos cálculos CIS+5D e CI50S+10D faz com que os valores calculados de λ_{tpa} afastem-se ainda mais dos valores experimentais. Analisando-se os quatro valores obtidos pelo procedimento CI50S+10D pode-se observar que, como no caso de λ_{opa} , estes encontram-se espremidos em um intervalo de apenas 13nm em torno de 360nm e com erros que chegam a ultrapassar 300nm em relação aos valores experimentais.

Na tabela 3.3 estamos comparando os valores calculados pelos procedimentos computacionais MRD-CI (de Rumi e colaboradores³⁹), CIS, CIS+5D e CI50S+10D com os valores experimentais da máxima seção de choque para absorção de dois fótons ($\delta_{max.}$) obtidos por Rumi e colaboradores tanto com pulsos de nanossegundos quanto com pulsos de picossegundos para o nosso conjunto de validação (figura 3.1). Primeiramente pode-se observar que, comparados com os valores experimentais, os nossos cálculos CIS, CIS+5D e CI50S+10D em geral superestimam os valores de $\delta_{max.}$ enquanto os cálculos MRD-CI de Rumi e colaboradores subestimam os valores de $\delta_{max.}$. O procedimento CI50S+10D é o que menos superestima os valores de $\delta_{max.}$.

Caso utilizássemos como critério para seleção do procedimento mais apropriado para o cálculo do espectro de absorção de dois fótons apenas os valores calculados de $\delta_{max.}$, chegar-se-ia à conclusão enganosa de que o

Tabela 3.3. Seção de choque de absorção de dois fótons máxima ($\delta_{max.}$) para as moléculas da figura 3.1. Os resultados experimentais (tanto com pulsos de nanossegundos quanto com pulsos picossegundos) e os cálculos MRD-CI foram obtidos por Rumi e colaboradores³⁹. Os valores estão em unidades de Göppert-Mayer. ($1GM=10^{-50} \text{ cm}^4/\text{s}/\text{fóton}$)

Molécula	Experimental		MRD-CI	CIS	CIS+5D	CI50S+10D
	ns	ps				
(P1)	200	240	147	355	384	138
(P2)	260	230	195	603	577	295
(P3)	320	340	219	938	885	538
(P4)	425	410	227	1327	1698	701

procedimento CI50S+10D é o que tem o melhor desempenho. Entretanto, como já mostrado nas tabelas 3.1 e 3.2, este procedimento é o que tem o pior desempenho para o cálculo dos comprimentos de onda de absorção de um e dois fótons. Por outro lado, ao compararmos os valores de δ_{\max} calculados via CIS e CIS+5D, pode-se observar que estes valores não são tão diferentes uns dos outros. Ou seja, estes dois procedimentos são de qualidade comparável. Entretanto, como os comprimentos de onda de absorção calculados pelo procedimento CIS+5D apresentam um desvio exagerado em relação aos valores experimentais, pode-se, finalmente, concluir que o procedimento CIS proposto na seção anterior é mais satisfatório para o cálculo do espectro de absorção de um e dois fótons do que os procedimentos que incluem excitações duplas (CIS+5D e CI50S+10D). Outro fator a ser levado em conta é o fato de os procedimentos CIS+5D e CI50S+10D produzirem um número excessivo de estados excitados que absorvem dois fótons de energia inferior à energia do máximo de absorção de um fóton.

Os desvios exagerados observados para os comprimentos de onda de absorção obtidos pelos procedimentos que incluem excitações duplas podem ser facilmente entendidos quando nos lembramos que o Hamiltoniano INDO/S foi parametrizado para aproximar resultados experimentais com um CI que incluía apenas excitações simples. A inclusão de excitações duplas no cálculo CI resulta em um excesso de correlação eletrônica no estado fundamental (uma sobre correlação). Portanto, tomamos a decisão de, para todos os cálculos descritos daqui para frente, respeitar a parametrização original do INDO/S e utilizar apenas excitações simples nos nossos cálculos.

Mostraremos agora que os desvios para o azul nos valores calculados de λ_{tpa} e os erros elevados nos valores de δ_{\max} calculados pelo procedimento CIS quando comparados com os valores experimentais não são um obstáculo para a realização de estudos de modelagem molecular de sistemas para aplicações

envolvendo absorção de dois fótons.

Na figura 3.2 comparamos graficamente os valores experimentais de λ_{tpa} para a série homóloga da figura 3.1 com os valores calculados tanto pelo nosso procedimento CIS (a) quanto pelo procedimento MRD-CI de Rumi e colaboradores³⁹ (b). Fica claro que, apesar dos desvios para o azul presentes em ambos os casos, existe uma correlação linear muito boa entre os valores calculados e experimentais de λ_{tpa} .

Na figura 3.3 temos a comparação gráfica entre os valores experimentais de δ_{max} para as moléculas da figura 3.1 e os valores calculados, tanto pelo nosso procedimento CIS (a), quanto pelo procedimento MRD-CI de Rumi e colaboradores³⁹ (b). Pode-se observar que os nossos cálculos CIS resultam em uma melhor correlação linear entre os valores calculados e experimentais do que os cálculos MRD-CI. Ou seja, o nosso procedimento CIS é capaz de produzir um ordenamento das moléculas de uma série homóloga em função de valores crescentes da máxima de seção de choque para absorção de dois fótons δ_{max} . Este resultado é suficiente para podermos concluir que o nosso procedimento computacional permite que se realize a modelagem molecular de sistemas orgânicos com valores elevados de seção de choque para absorção de dois

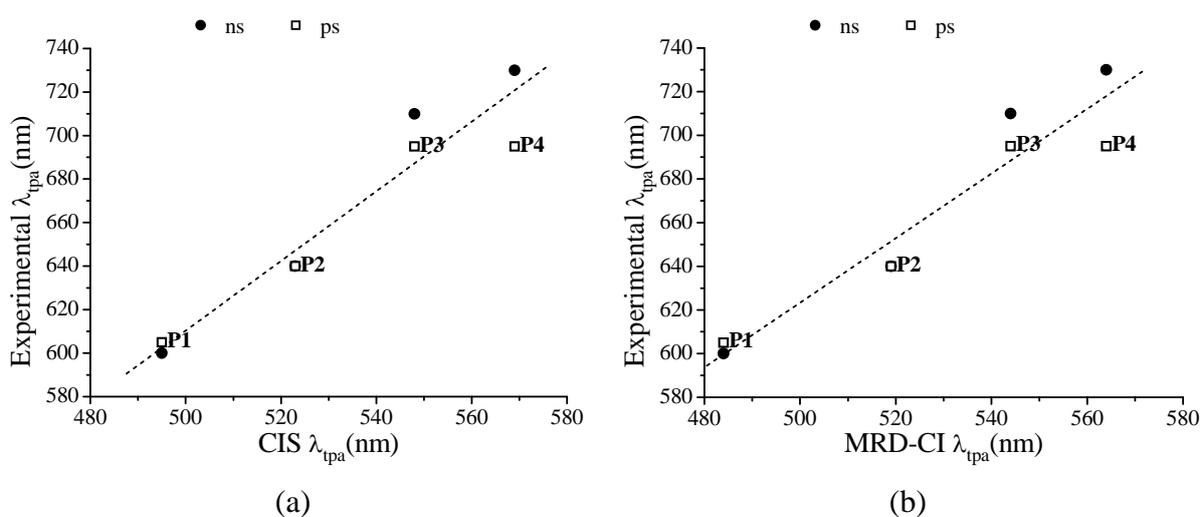


Figura 3.2. Comparação entre os valores experimentais e calculados de λ_{tpa} para a série homóloga da figura 3.1: a) valores obtidos pelo nosso procedimento CIS e b) valores obtidos por Rumi e colaboradores³⁹ com o seu procedimento MRD-CI.

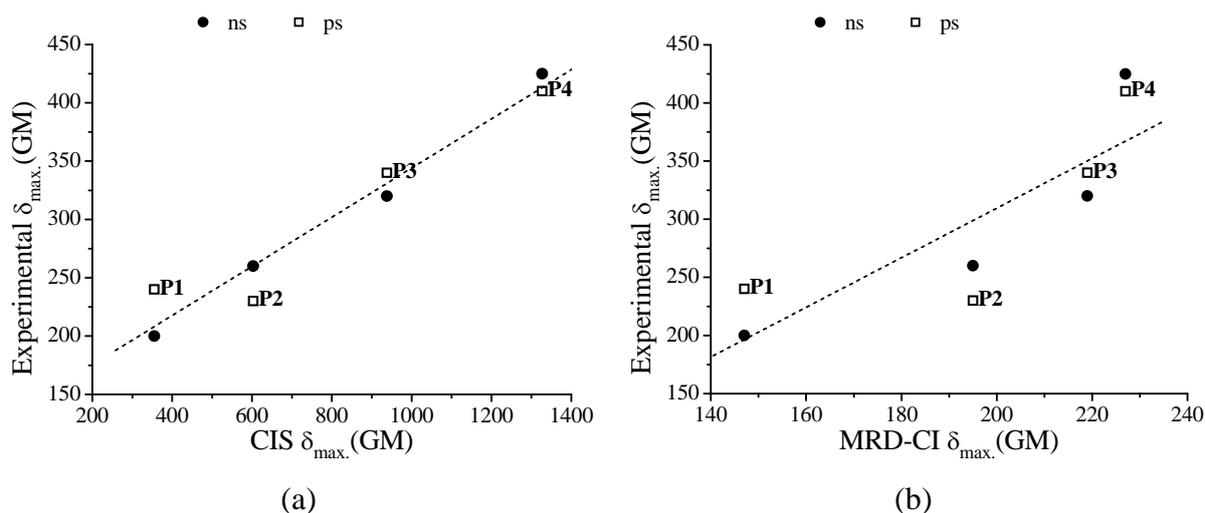


Figura 3.3. Comparação entre os valores experimentais e calculados de δ_{\max} para a série homóloga da figura 3.1: a) valores obtidos pelo nosso procedimento CIS e b) valores obtidos por Rumi e colaboradores³⁹ com o seu procedimento MRD-CI.

fótons.

Do ponto de vista dos procedimentos de cálculo de δ_{\max} encontrados na literatura, ou seja, cálculos com a inclusão de correlação eletrônica através de excitações múltiplas no CI, o nosso procedimento CIS poderia ser considerado incompleto. Entretanto, além da validação já apresentada acima, o nosso procedimento também encontra justificativa em um artigo de Guo e colaboradores⁸⁴. Neste artigo eles empregaram cálculos *ab-initio* Hartree-Fock e métodos de funcional da densidade (DFT) para calcular δ_{\max} . Eles observaram que, muito embora a inclusão de correlação eletrônica via DFT possa aumentar os valores calculados de δ_{\max} , esta praticamente não afeta a ordem relativa das seções de choque das moléculas. Na conclusão do seu artigo Guo e colaboradores são enfáticos ao dizer que “correlação eletrônica é muito importante para o valor absoluto das seções de choque, mas não afeta a ordem relativa das seções de choque das moléculas investigadas”. O nosso procedimento computacional CIS tem como objetivo apenas o ordenamento de moléculas em função de valores crescentes de seção de choque de forma a ajudar na seleção das moléculas mais promissoras para síntese e, como dito por Guo e colaboradores, um procedimento sem a inclusão explícita de correlação

Tabela 3.4. Número de orbitais ocupados e desocupados para as moléculas da figura 3.1.

Molécula	Número de Orbitais	
	Ocupados	Desocupados
(P1)	88	86
(P2)	75	73
(P3)	80	78
(P4)	85	83

eletrônica é capaz de realizar esta tarefa.

Um ponto que pode ser questionado no nosso procedimento computacional é a necessidade de inclusão de todos os orbitais ocupados e desocupados no cálculo CIS. Será agora demonstrado que a inclusão de todos estes orbitais faz-se necessária para podermos obter valores convergidos de λ_{opa} , λ_{ipa} e δ_{max} . Na tabela 3.4 temos o número de orbitais ocupados e desocupados que cada uma das moléculas da figura 3.1 possui. Estes são os números de orbitais incluídos no nosso procedimento CIS completo.

Podemos observar na tabela 3.5 que o valor de λ_{opa} é sensível ao número de orbitais incluídos no CIS. Ao aumentarmos o número de configurações

Tabela 3.5. Comprimento de onda (em nm) para absorção de um fóton (λ_{opa}) para as moléculas da figura 3.1 em função do número M de orbitais incluídos no cálculo CIS. Um valor de M representa a inclusão dos M orbitais ocupados de energia mais alta e dos M orbitais desocupados de energia mais baixa. A última linha é para o caso em que são incluídos todos os orbitais mostrados na tabela 3.4.

M	Molécula			
	(P1)	(P2)	(P3)	(P4)
10	331	351	369	384
15	332	352	371	385
20	333	353	372	387
25	333	354	373	388
30	334	355	374	389
35	335	356	375	390
40	336	357	376	391
45	337	358	377	391
50	337	359	377	392
55	338	361	378	393
60	340	364	381	394
65	341	370	385	397
70	343	375	390	402
75	346	---	395	406
80	352	---	---	412
85	356	---	---	---
Completo	358	379	400	416

excitadas incluídas no CIS, o comprimento de onda λ_{opa} aumenta, ou seja, a energia de transição diminui. Este resultado é esperado devido ao fato de, ao misturamos as configurações excitadas de energia mais baixa com um número crescente de configurações excitadas de energia mais alta, estarmos favorecendo a estabilização dos estados excitados de energia mais baixa. Devido ao teorema de Brillouin, que diz que o determinante de Hartree-Fock não se mistura com configurações excitadas em um cálculo CIS, a energia do estado fundamental da molécula não se altera com o aumento do número de configurações incluídas no CIS e a energia de excitação da transição de um fóton diminui. Vale mencionar que, com o aumento do tamanho do CIS empregado, os valores calculados de λ_{opa} aproximam-se dos valores observados experimentalmente.

Na tabela 3.6 temos os valores de λ_{tpa} em função do número de orbitais incluídos nos cálculos CIS. Podemos observar que λ_{tpa} é pouco sensível ao

Tabela 3.6. Comprimento de onda (em nm) para absorção de dois fótons (λ_{tpa}) para as moléculas da figura 3.1 em função do número M de orbitais incluídos no cálculo CIS. Um valor de M representa a inclusão dos M orbitais ocupados de energia mais alta e dos M orbitais desocupados de energia mais baixa. A última linha é para o caso em que são incluídos todos os orbitais mostrados na tabela 3.4.

M	Molécula			
	(P1)	(P2)	(P3)	(P4)
10	489	518	544	566
15	492	520	546	567
20	493	521	546	567
25	493	521	547	568
30	493	521	547	568
35	493	521	547	568
40	493	521	547	568
45	493	521	547	568
50	494	521	547	568
55	494	521	547	568
60	494	522	547	568
65	494	522	547	568
70	494	522	548	568
75	494	---	548	568
80	495	---	---	569
85	495	---	---	---
Completo	495	523	548	569

aumento no número de configurações excitadas de energia mais alta incluídas nos cálculos. Como resultado, os valores calculados de λ_{tpa} apresentam desvios para o azul (superestimam as energias de transição). Vale lembrar que o Hamiltoniano INDO/S foi parametrizado para estimar valores de λ_{opa} e não λ_{tpa} ou δ_{max} . O que nós mostramos acima é que o nosso procedimento computacional CIS é capaz de fornecer valores inexatos, porém úteis para modelagem molecular, de λ_{tpa} e δ_{max} .

Na tabela 3.7 temos os valores calculados de δ_{max} em função do número de orbitais incluídos nos cálculos CIS. Pode-se observar que δ_{max} é bastante sensível ao número de orbitais incluídos nos cálculos. Este resultado nos deixa com a pergunta: afinal, quantos (ou quais) orbitais devem ser incluídos nos cálculos de δ_{max} ? A inclusão de apenas orbitais π não parece ser a resposta na

Tabela 3.7. Seção de choque de absorção de dois fótons máxima (δ_{max}) para as moléculas da figura 3.1 em função do número M de orbitais incluídos no cálculo CIS. Um valor de M representa a inclusão dos M orbitais ocupados de energia mais alta e dos M orbitais desocupados de energia mais baixa. A última linha é para o caso em que são incluídos todos os orbitais mostrados na tabela 3.4. Os valores estão em unidades de Göppert-Mayer. (1GM=10⁻⁵⁰ cm⁴s/fóton)

M	Molécula			
	(P1)	(P2)	(P3)	(P4)
10	251	409	628	876
15	245	413	631	881
20	241	415	639	898
25	244	420	647	910
30	247	427	656	923
35	253	435	666	932
40	257	443	676	943
45	261	449	687	953
50	264	461	694	966
55	268	472	712	980
60	276	492	731	1000
65	280	528	772	1030
70	289	565	820	1097
75	302	---	879	1154
80	324	---	---	1245
85	344	---	---	---
Completo	355	603	938	1327

medida em que ainda existe uma diferença considerável entre os resultados calculados de δ_{\max} para o maior CIS incompleto e para o CIS completo. Qualquer valor de M que viéssemos a escolher seria uma escolha arbitrária (e esta é justamente uma das nossas críticas ao procedimento MRD-CI empregado por Rumi e colaboradores³⁹). A resposta à pergunta acima se torna, portanto: inclua todos os orbitais que você puder incluir (de preferência todos os orbitais da molécula).

3.2- Análise Via Aproximação de Três Níveis

Na tabela 3.8 temos os valores de E_{of} , E_{pf} , μ_{fo} e μ_{op} obtidos para as moléculas da figura 3.1 pelo nosso procedimento CIS. No caso destas moléculas, o estado que absorve um fóton (o) é o primeiro estado excitado e o estado que absorve dois fótons (p) é o quinto estado excitado. Como os ângulos entre os dipolos de transição μ_{fo} e μ_{op} são todos menores do que 5° , nós utilizamos as normas destes vetores na equação 11 ao invés de projetarmos um na direção do outro. A coluna δ^{3L} é o valor da seção de choque obtida da equação 11 juntamente com as equações 1 e 2. A coluna δ^{neg} é o valor da componente negativa da seção de choque obtida da equação 15 juntamente com as equações 1 e 2. A coluna $\delta^{corr.}$ contém os valores finais obtidos da aproximação de três níveis após a correção pela componente negativa da seção de choque e é dada por $\delta^{corr.} = \delta^{3L} + \delta^{neg}$. A coluna δ_{aprox}^{neg} contém os valores

Tabela 3.8. Análise via aproximação de três níveis para as moléculas da figura 3.1. As energias dos estados excitados (E_{of} e E_{pf}) estão em eV, as normas dos dipolos de transição (μ_{fo} e μ_{op}) em Debye e os valores das seções de choque (δ^{3L} , δ^{neg} , $\delta^{corr.}$ e δ_{aprox}^{neg}) em unidades de Göppert-Mayer. (1GM= 10^{-50} cm⁴/s/fóton)

Molécula	E_{of}	E_{pf}	μ_{fo}	μ_{op}	$2E_{of} - E_{pf}$	δ^{3L}	δ^{neg}	$\delta^{corr.}$	δ_{aprox}^{neg}
(P1)	3,461	5,005	10,03	13,70	1,917	388	-5	383	-4
(P2)	3,267	4,744	11,78	15,16	1,790	675	-11	664	-10
(P3)	3,100	4,523	13,47	16,40	1,677	1070	-23	1047	-20
(P4)	2,976	4,359	14,99	17,44	1,593	1542	-39	1503	-34

aproximados da componente negativa obtidos da equação 16 juntamente com as equações 1 e 2. Os valores calculados de $\delta_{\max.}$ utilizando os cem estados excitados de energia mais baixa podem ser vistos na última linha da tabela 3.7.

Podemos observar que, apesar da aproximação de três níveis sistematicamente superestimar os valores de seção de choque, existe uma concordância razoável entre os valores de $\delta_{\max.}$ e δ^{3L} . Ao adicionarmos a contribuição negativa δ^{neg} ao valor de δ^{3L} (obtendo $\delta^{corr.}$), podemos observar uma melhora muito pequena na concordância entre $\delta_{\max.}$ e $\delta^{corr.}$. Este efeito pequeno já era esperado devido ao fato do fator de dissintonia $2E_{of} - E_{pf}$ ser maior do que 1eV para todas as moléculas (ver discussão na seção 2.2). Também temos que os valores aproximados δ_{aprox}^{neg} não diferem muito dos valores exatos δ^{neg} .

Na figura 3.4a temos um gráfico do valor calculado de $\delta_{\max.}$ em função do comprimento da ponte poliênica (n) das moléculas. Podemos observar que o valor de $\delta_{\max.}$ aumenta linearmente com o comprimento da ponte poliênica. Na figura 3.4b temos a comparação entre os valores de $\delta_{\max.}$ e os valores obtidos

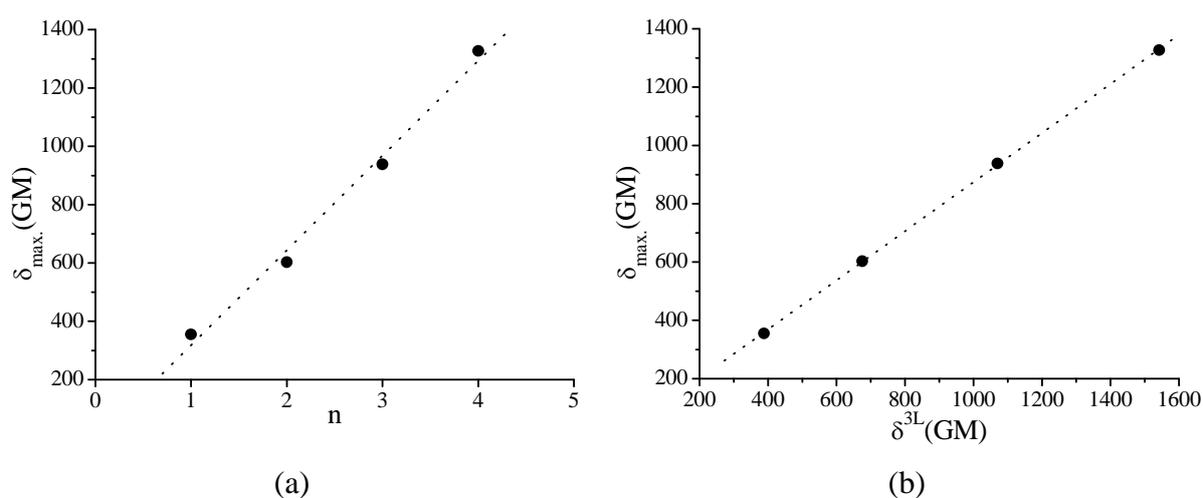


Figura 3.4. a) Gráfico do valor calculado da seção de choque $\delta_{\max.}$ em função do comprimento da cadeia poliênica n para as moléculas da figura 3.1. b) Comparação entre os valores da seção de choque obtidos pela aproximação de três níveis (δ^{3L}) e os valores de $\delta_{\max.}$ calculados utilizando-se os cem estados excitados de energia mais baixa.

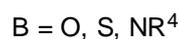
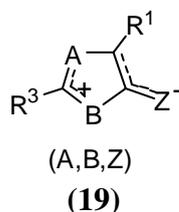
pela aproximação de três níveis (δ^{3L}). Podemos observar uma excelente correlação linear entre δ^{3L} e δ_{\max} .

A análise via aproximação de três níveis nos diz que o valor da seção de choque aumenta em função de n devido ao aumento dos dipolos de transição μ_{fo} e μ_{op} e da diminuição das energias dos estados excitados E_{of} e E_{pf} produzindo uma diminuição no valor do fator de dissintonia $2E_{of} - E_{pf}$.

Estudos Combinatórios com Anéis Meso-iônicos

4.1- Arranjos Dipolares

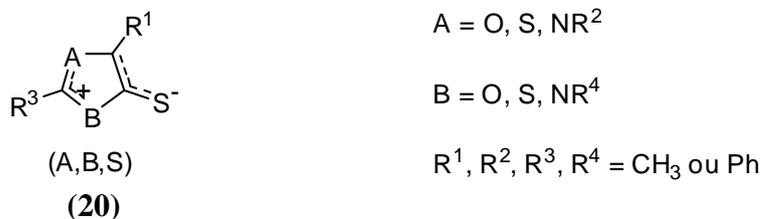
Iniciamos o trabalho estudando sistemas meso-iônicos com uma arquitetura dipolar representada pela estrutura (19). Para tanto selecionamos uma série de perguntas para serem respondidas sobre como obter elevados valores de $\delta(\omega)$ para moléculas contendo anéis meso-iônicos. Estas questões foram respondidas através da realização de uma série de estudos combinatórios envolvendo estes anéis. Cada estudo envolveu o cálculo dos valores de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} para um número grande de moléculas. Mantivemos o número de sistemas estudados tão grande quanto fosse possível de acomodar com os nossos recursos computacionais disponíveis. Fizemos isto com o intuito de permitir aos químicos orgânicos que realizarão a síntese destes compostos maior flexibilidade na hora de escolher quais sistemas serão sintetizados.



4.1.1- Efeito de Grupos Aromáticos Ligados ao Anel Meso-iônico

A primeira série de estudos combinatórios que escolhemos realizar foi

para responder à pergunta: qual é o efeito sobre δ_{\max} de conectarmos ligantes aromáticos nas diversas posições R^i do anel mesoiônico? Para tanto nós elegemos os compostos tiolatos (Z igual a S) para executarmos uma série de estudos nos quais testamos a substituição sistemática de grupamentos metila por fenila nas quatro posições do anel mesoiônico (estrutura (20)). Os tiolatos foram escolhidos para este primeiro estudo porque estes compostos apresentam valores para o módulo da primeira hiperpolarizabilidade estática, $|\beta(0)|$, bastante promissores¹. Havia, portanto, a expectativa destes compostos possuírem os maiores valores de δ_{\max} quando comparados aos olatos (Z igual a O), amidetos (Z igual a NR') e metilidas (Z igual a CR'_2).



Na tabela 4.1 estão os valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{\max} para cada uma das possíveis combinações de grupamentos metila e fenila conectados aos nove anéis mesoiônicos do tipo tiolato. Esta tabela possui resultados para 64 moléculas diferentes.

A comparação entre os valores de λ_{opa} para as diferentes moléculas que possuam um mesmo anel mesoiônico nos permite aferir o quanto este anel mesoiônico conjuga com grupamentos fenila ligados a cada uma de suas posições (R^1 , R^2 , R^3 e R^4). Na tabela 4.2 estão colocados os resultados advindos da análise via planejamento fatorial dos valores de λ_{opa} para cada um dos anéis da tabela 4.1. Na tabela 4.2 temos que M é média dos valores de λ_{opa} , E^i é efeito principal do substituinte R^i e $I^{i...j}$ é interação entre os efeitos E^i , ..., E^j .

O que mais se destaca na tabela 4.2 é o fato de os efeitos E^1 e E^3 serem positivos e de, em geral, o efeito E^3 ser bem maior do que o efeito E^1 . A única exceção a esta regra é o anel (S,S,S) para o qual E^1 e E^3 possuem valores

Tabela 4.1. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{max.}$ para todas as possíveis combinações de grupamentos metila (Me) e fenila (Ph) ligados aos anéis mesoiônicos com a estrutura (20).

Anel (NR ² ,NR ⁴ ,S)						
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	$\delta_{max.}$ (GM)
Me	Me	Me	Me	474	517	22
Me	Me	Me	Ph	493	986	3
Me	Me	Ph	Me	514	654	32
Me	Me	Ph	Ph	508	1015	5
Me	Ph	Me	Me	487	973	3
Me	Ph	Me	Ph	495	990	3
Me	Ph	Ph	Me	505	703	6
Me	Ph	Ph	Ph	516	1032	4
Ph	Me	Me	Me	488	552	26
Ph	Me	Me	Ph	507	573	12
Ph	Me	Ph	Me	532	655	40
Ph	Me	Ph	Ph	518	1036	6
Ph	Ph	Me	Me	489	564	19
Ph	Ph	Me	Ph	508	581	16
Ph	Ph	Ph	Me	513	683	10
Ph	Ph	Ph	Ph	522	1043	6
Anel (O,O,S)						
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	$\delta_{max.}$ (GM)
Me	---	Me	---	441	881	5
Me	---	Ph	---	518	590	178
Ph	---	Me	---	459	510	88
Ph	---	Ph	---	546	597	123
Anel (S,S,S)						
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	$\delta_{max.}$ (GM)
Me	---	Me	---	784	1566	7
Me	---	Ph	---	855	1708	15
Ph	---	Me	---	857	1711	10
Ph	---	Ph	---	940	1876	20
Anel (NR ² ,O,S)						
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	$\delta_{max.}$ (GM)
Me	Me	Me	---	467	934	4
Me	Me	Ph	---	528	620	83
Me	Ph	Me	---	483	965	3
Me	Ph	Ph	---	532	606	105
Ph	Me	Me	---	484	545	18
Ph	Me	Ph	---	549	624	53
Ph	Ph	Me	---	486	542	46
Ph	Ph	Ph	---	551	615	32

Tabela 4.1. Continuação.

Anel (NR ² ,S,S)						
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	$\delta_{max.}$ (GM)
Me	Me	Me	---	538	1074	5
Me	Me	Ph	---	577	660	34
Me	Ph	Me	---	540	1079	5
Me	Ph	Ph	---	582	655	18
Ph	Me	Me	---	552	1104	6
Ph	Me	Ph	---	598	1195	11
Ph	Ph	Me	---	556	1110	6
Ph	Ph	Ph	---	596	1191	11
Anel (O,NR ⁴ ,S)						
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	$\delta_{max.}$ (GM)
Me	---	Me	Me	454	493	29
Me	---	Me	Ph	480	959	4
Me	---	Ph	Me	518	562	90
Me	---	Ph	Ph	531	602	100
Ph	---	Me	Me	470	536	48
Ph	---	Me	Ph	490	559	29
Ph	---	Ph	Me	538	611	106
Ph	---	Ph	Ph	550	609	34
Anel (S,NR ⁴ ,S)						
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	$\delta_{max.}$ (GM)
Me	---	Me	Me	653	1303	4
Me	---	Me	Ph	681	1361	3
Me	---	Ph	Me	694	1386	8
Me	---	Ph	Ph	701	1400	5
Ph	---	Me	Me	669	1336	6
Ph	---	Me	Ph	681	1360	6
Ph	---	Ph	Me	681	1360	8
Ph	---	Ph	Ph	722	1443	8
Anel (O,S,S)						
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	$\delta_{max.}$ (GM)
Me	---	Me	---	516	1032	6
Me	---	Ph	---	587	1173	13
Ph	---	Me	---	545	1088	7
Ph	---	Ph	---	630	1258	19
Anel (S,O,S)						
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	$\delta_{max.}$ (GM)
Me	---	Me	---	677	1352	4
Me	---	Ph	---	763	1523	13
Ph	---	Me	---	716	1430	7
Ph	---	Ph	---	823	1644	20

Tabela 4.2. Resultados da análise dos valores de λ_{opa} , em nm, da tabela 4.1 via planejamento fatorial.

Anel (NR ² ,NR ⁴ ,S)		Anel (NR ² ,O,S)		Anel (O,NR ⁴ ,S)	
M	504	M	510	M	504
E ¹	11	E ¹	15	E ¹	16
E ²	0	E ²	6	E ³	61
E ³	23	E ³	60	E ⁴	18
E ⁴	8	I ¹²	-4	I ¹³	3
I ¹²	-3	I ¹³	5	I ¹⁴	-2
I ¹³	0	I ²³	-3	I ³⁴	-5
I ¹⁴	0	I ¹²³	3	I ¹³⁴	1
I ²³	-4	Anel (NR ² ,S,S)		Anel (S,NR ⁴ ,S)	
I ²⁴	4	M	567	M	685
I ³⁴	-8	E ¹	16	E ¹	6
I ¹²³	0	E ²	2	E ³	29
I ¹²⁴	2	E ³	42	E ⁴	22
I ¹³⁴	-3	I ¹²	-1	I ¹³	-2
I ²³⁴	6	I ¹³	1	I ¹⁴	5
I ¹²³⁴	-1	I ²³	-1	I ³⁴	2
Anel (O,O,S)		I ¹²³	-2	I ¹³⁴	13
M	491	Anel (O,S,S)		Anel (S,O,S)	
E ¹	23	M	570	M	745
E ³	82	E ¹	36	E ¹	50
I ¹³	5	E ³	78	E ³	97
Anel (S,S,S)		I ¹³	7	I ¹³	11
M	859				
E ¹	79				
E ³	77				
I ¹³	6				

comparáveis. A interação entre efeitos I¹³ é pequena em relação aos efeitos E¹ e E³. Também temos que o efeito E² é, em todos os casos, muito pequeno e que o efeito E⁴ não é tão pequeno quanto o efeito E². Por outro lado as interações I¹², I¹⁴, I²³ e I³⁴ são, em geral, negativas.

Pode-se concluir analisando-se os valores da tabela 4.2 é que as posições R¹ e R³ são as que melhor conjugam com grupamentos aromáticos ligados a elas. Também temos que, em geral, as posições R² e R⁴ não conjugam bem com o anel mesoiônico. Este efeito pode ser explicado pelo fato de os nitrogênios ligados aos substituintes R² e R⁴ serem hipervalentes e, portanto, não poderem conjugar com grupos aromáticos tão bem quanto as posições R¹ e R³.

Os efeitos negativos das interações I¹², I¹⁴, I²³ e I³⁴ podem ser explicados,

pelo menos em parte, pelo impedimento estérico entre os grupamentos fenila nas posições R² e R⁴ e os grupamentos fenila nas posições R¹ e R³. Este impedimento estérico faz com que os anéis aromáticos não possam mais permanecer no mesmo plano do anel mesoiônico quebrando, assim, a conjugação na molécula.

Comparando-se os valores de λ_{opa} e λ_{tpa} para cada molécula da tabela 4.1 pode-se observar que, em alguns casos, o estado que absorve dois fótons é o mesmo que absorve um fóton ($\lambda_{tpa} = 2\lambda_{opa}$) e que, quando isto ocorre, os valores de $\delta_{max.}$ são invariavelmente pequenos. Estes valores pequenos de $\delta_{max.}$ podem ser, ainda que parcialmente, explicados pela equação 1 que nos diz que $\delta_{max.} \propto \lambda_{tpa}^{-2}$. Em outras palavras, moléculas que absorvem dois fótons de comprimento de onda muito longos estão em desvantagem em relação a moléculas que absorvem em comprimentos de onda mais curtos. O fato de termos tanta variabilidade no tipo de estado excitado que absorve dois fótons nos impede de fazermos análises quantitativas comparativas dos valores de λ_{tpa} .

Na tabela 4.3 estão colocados os resultados advindos da análise via planejamento fatorial dos valores de $\delta_{max.}$ para cada um dos anéis da tabela 4.1. Na tabela 4.3 temos que M é média dos valores de $\delta_{max.}$, Eⁱ é efeito principal do substituinte Rⁱ e I^{i...j} é interação entre os efeitos Eⁱ, ..., E^j.

Pode-se observar na tabela 4.3 que, em geral, os efeitos das substituições de metila por fenila nas posições R² e R⁴ são negativos. No caso do anel (NR²,O,S) o efeito E² é positivo, porém bem menos relevante do que os efeitos das substituições nas posições R¹ e R³. Os nitrogênios nas posições R² e R⁴ não conjugam com os grupamentos aromáticos tão bem quanto os carbonos das posições R¹ e R³. Portanto, não surpreende o fato de as substituições nas posições R² e R⁴ não contribuírem para o aumento do valor de $\delta_{max.}$.

O efeito da substituição de metila por fenila na posição R¹ apresenta, em

Tabela 4.3. Resultados da análise dos valores de $\delta_{\max.}$, em GM, da tabela 4.1 via planejamento fatorial.

Anel (NR ² ,NR ⁴ ,S)		Anel (NR ² ,O,S)		Anel (O,NR ⁴ ,S)	
M	13	M	43	M	55
E ¹	7	E ¹	-11	E ¹	-1
E ²	-10	E ²	7	E ³	55
E ³	1	E ³	50	E ⁴	-27
E ⁴	-13	I ¹²	-4	I ¹³	-24
I ¹²	1	I ¹³	-40	I ¹⁴	-19
I ¹³	-3	I ²³	-7	I ³⁴	-5
I ¹⁴	-1	I ¹²³	-18	I ¹³⁴	-22
I ²³	-4	Anel (NR ² ,S,S)		Anel (S,NR ⁴ ,S)	
I ²⁴	11	M	12	M	6
I ³⁴	-4	E ¹	-7	E ¹	2
I ¹²³	-2	E ²	-4	E ³	3
I ¹²⁴	0	E ³	13	E ⁴	-1
I ¹³⁴	-1	I ¹²	4	I ¹³	0
I ²³⁴	3	I ¹³	-8	I ¹⁴	1
I ¹²³⁴	2	I ²³	-4	I ³⁴	0
Anel (O,O,S)		I ¹²³	4	I ¹³⁴	1
M	98	Anel (O,S,S)		Anel (S,O,S)	
E ¹	14	M	11	M	11
E ³	104	E ¹	4	E ¹	5
I ¹³	-69	E ³	9	E ³	11
Anel (S,S,S)		I ¹³	2	I ¹³	2
M	13				
E ¹	4				
E ³	9				
I ¹³	1				

alguns casos, valores negativos. Também temos que, exceto no caso do anel (NR²,NR⁴,S), o efeito E¹ é menor do que o efeito E³. A interação entre as substituições nas posições R¹ e R³ (I¹³) é, em geral, negativa.

Em todos os casos os valores de E³ são positivos. Estes efeitos positivos podem ser atribuídos ao aumento da conjugação entre o substituinte aromático e anel mesoiônico. É interessante notarmos o fato de a substituição na região catiônica do anel mesoiônico (R³) ser a que mais contribui para o aumento de $\delta_{\max.}$. Ou seja, a injeção de um defeito catiônico no grupamento aromático aumenta o valor de $\delta_{\max.}$ mais do que a injeção de um defeito aniônico (R¹), o que está de acordo com a proposição de Fujita e colaboradores^{55, 56}.

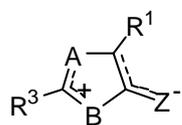
As interações entre efeitos I¹², I¹⁴, I²³ e I³⁴ são em geral muito pequenas

ou negativas. Estes resultados podem ser explicados, pelo menos em parte, pela quebra de conjugação induzida pelo impedimento estérico entre os grupamentos fenila nas posições R² e R⁴ e os grupamentos fenila nas posições R¹ e R³.

Baseado na tabela 4.3, decidimos que os substituintes nas posições R² e R⁴ dos anéis mesoiônicos seriam mantidos fixos como grupamentos metila pelo resto do trabalho. Também elegemos não restringir os substituintes nas posições R¹ e R³ como sendo exclusivamente fenila permitindo, assim, que estas posições pudessem conter grupamentos metila. Entretanto, nós escolhemos não permitir que os substituintes nestas posições fossem simultaneamente metila.

4.1.2- Efeito do Grupamento Exocíclico

A próxima pergunta que nos fizemos foi: qual é o grupamento exocíclico (Z) que produz os melhores valores de δ_{\max} para compostos mesoiônicos? Para determinar o efeito do grupamento exocíclico sobre os valores de δ_{\max} nós escolhemos variar os substituintes nas posições A, B e Z do anel mesoiônico para três combinações diferentes de substituintes nas posições R¹ e R³ (estrutura (21)). As combinações estudadas foram: R¹ igual a CH₃ e R³ igual a Ph, R¹ igual a Ph e R³ igual a CH₃ e R¹ e R³ iguais a Ph. No caso de compostos do tipo amideto nós escolhemos R' igual a CH₃ e para os compostos do tipo metilida o substituinte escolhido foi R' igual a CN, que é um substituinte comumente encontrado na literatura para as metilidas.



(A,B,Z)

(21)

Z = O, S, NCH₃, C(CN)₂

A, B = O, S ou NCH₃

R¹, R³ = CH₃ ou Ph

Nas tabelas de 4.4 a 4.6 estão os valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{\max} para cada uma das três combinações de substituintes R¹ e R³. Cada uma destas tabelas possui resultados para 36 moléculas diferentes. Na tabela 4.7 nós temos os valores médios de δ_{\max} obtidos das tabelas de 4.4 a 4.6 quando se fixa o

Tabela 4.4. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} , obtidos quando variamos os grupos A, B e Z para a combinação de substituintes R¹ igual a CH₃ e R³ igual a Ph.

A	B	Z	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	δ_{max} (GM)
NCH ₃	NCH ₃	NCH ₃	567	746	45
NCH ₃	NCH ₃	C(CN) ₂	576	734	17
NCH ₃	NCH ₃	O	508	694	28
NCH ₃	NCH ₃	S	514	654	32
NCH ₃	O	NCH ₃	558	685	81
NCH ₃	O	C(CN) ₂	610	1219	14
NCH ₃	O	O	503	642	53
NCH ₃	O	S	528	620	83
NCH ₃	S	NCH ₃	564	706	56
NCH ₃	S	C(CN) ₂	623	727	61
NCH ₃	S	O	534	661	27
NCH ₃	S	S	577	660	34
O	NCH ₃	NCH ₃	540	696	63
O	NCH ₃	C(CN) ₂	583	1165	16
O	NCH ₃	O	492	627	62
O	NCH ₃	S	518	562	90
O	O	NCH ₃	526	638	147
O	O	C(CN) ₂	588	1175	21
O	O	O	481	598	99
O	O	S	518	590	178
O	S	NCH ₃	541	645	273
O	S	C(CN) ₂	634	716	83
O	S	O	525	605	192
O	S	S	587	1173	13
S	NCH ₃	NCH ₃	782	1562	7
S	NCH ₃	C(CN) ₂	882	1761	9
S	NCH ₃	O	697	1392	7
S	NCH ₃	S	694	1387	8
S	O	NCH ₃	762	1523	9
S	O	C(CN) ₂	954	1904	17
S	O	O	688	1375	9
S	O	S	763	1523	13
S	S	NCH ₃	748	1498	3
S	S	C(CN) ₂	924	1845	17
S	S	O	732	1463	5
S	S	S	855	1707	14

Tabela 4.5. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} . obtidos quando variamos os grupos A, B e Z para a combinação de substituintes R¹ igual a Ph e R³ igual a CH₃.

A	B	Z	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	δ_{max} (GM)
NCH ₃	NCH ₃	NCH ₃	546	767	16
NCH ₃	NCH ₃	C(CN) ₂	553	1106	5
NCH ₃	NCH ₃	O	500	675	22
NCH ₃	NCH ₃	S	488	552	26
NCH ₃	O	NCH ₃	527	731	23
NCH ₃	O	C(CN) ₂	543	1084	5
NCH ₃	O	O	485	652	28
NCH ₃	O	S	484	545	18
NCH ₃	S	NCH ₃	535	763	7
NCH ₃	S	C(CN) ₂	588	719	25
NCH ₃	S	O	521	682	9
NCH ₃	S	S	552	1104	6
O	NCH ₃	NCH ₃	521	744	13
O	NCH ₃	C(CN) ₂	541	1082	7
O	NCH ₃	O	475	657	20
O	NCH ₃	S	470	536	48
O	O	NCH ₃	489	704	19
O	O	C(CN) ₂	512	577	17
O	O	O	452	632	25
O	O	S	459	510	88
O	S	NCH ₃	501	738	8
O	S	C(CN) ₂	570	799	8
O	S	O	500	659	9
O	S	S	545	1088	7
S	NCH ₃	NCH ₃	829	1655	6
S	NCH ₃	C(CN) ₂	860	1717	6
S	NCH ₃	O	723	1445	10
S	NCH ₃	S	669	1336	6
S	O	NCH ₃	788	1573	6
S	O	C(CN) ₂	872	1740	6
S	O	O	714	1427	10
S	O	S	716	1430	7
S	S	NCH ₃	730	1459	5
S	S	C(CN) ₂	856	1709	10
S	S	O	766	1531	9
S	S	S	857	1711	10

Tabela 4.6. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} . obtidos quando variamos os grupos A, B e Z para a combinação de substituintes R¹ igual a Ph e R³ igual a Ph.

A	B	Z	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	δ_{max} . (GM)
NCH ₃	NCH ₃	NCH ₃	604	766	85
NCH ₃	NCH ₃	C(CN) ₂	594	720	33
NCH ₃	NCH ₃	O	550	701	92
NCH ₃	NCH ₃	S	532	655	40
NCH ₃	O	NCH ₃	602	738	130
NCH ₃	O	C(CN) ₂	618	1234	15
NCH ₃	O	O	551	665	220
NCH ₃	O	S	549	624	53
NCH ₃	S	NCH ₃	592	709	64
NCH ₃	S	C(CN) ₂	640	1279	9
NCH ₃	S	O	569	677	72
NCH ₃	S	S	598	1195	11
O	NCH ₃	NCH ₃	594	749	74
O	NCH ₃	C(CN) ₂	599	676	62
O	NCH ₃	O	547	667	147
O	NCH ₃	S	538	611	107
O	O	NCH ₃	587	720	137
O	O	C(CN) ₂	613	1224	22
O	O	O	540	651	216
O	O	S	546	597	123
O	S	NCH ₃	590	1180	6
O	S	C(CN) ₂	659	1317	13
O	S	O	585	1170	11
O	S	S	630	1258	19
S	NCH ₃	NCH ₃	873	1744	10
S	NCH ₃	C(CN) ₂	906	1808	10
S	NCH ₃	O	779	1556	17
S	NCH ₃	S	681	1360	8
S	O	NCH ₃	875	1747	15
S	O	C(CN) ₂	978	1953	17
S	O	O	810	1618	25
S	O	S	823	1644	20
S	S	NCH ₃	809	1618	6
S	S	C(CN) ₂	940	1878	17
S	S	O	840	1678	15
S	S	S	946	1887	19

Tabela 4.7. Valores médios de $\delta_{\max.}$, em GM, obtidos das tabelas 4.4 a 4.6 quando fixamos o grupamento exocíclico Z e variamos os substituintes A e B do anel. Os resultados estão organizados em função dos substituintes em R¹ e R³. A última coluna é o valor médio para cada grupo exocíclico e a última linha o valor médio para cada combinação de R¹ e R³.

Grupo Exocíclico	Combinação de Substituintes			Média
	R ¹ =CH ₃ e R ³ =Ph	R ¹ =Ph e R ³ =CH ₃	R ¹ =Ph e R ³ =Ph	
O	54	16	91	53
S	52	24	44	40
NCH ₃	76	11	58	49
C(CN) ₂	29	10	22	20
Média	52	15	54	41

grupamento exocíclico Z e variam-se os substituintes A e B do anel para cada combinação dos substituintes em R¹ e R³. Na tabela também se encontram os valores médios para cada grupo exocíclico Z obtidos independentemente da combinação de R¹ e R³ (última coluna) e para cada combinação de R¹ e R³ obtidos independentemente do grupo exocíclico Z (última linha).

Podemos observar na tabela 4.7 que a ausência de um grupo aromático ligado à posição R³ do anel reduz significativamente o valor médio de $\delta_{\max.}$. Quando este grupo aromático está presente em R³, os valores médios da última linha da tabela 4.7 não são muito diferentes entre si. Também temos que, indiferentemente aos grupos ligados nas posições R¹ e R³, as metilidas são os anéis mesoiônicos com os menores valores médios de $\delta_{\max.}$. Muito embora os tiolatos apresentem o maior valor médio de $\delta_{\max.}$ no caso R¹ igual a Ph e R³ igual a CH₃, estes de forma geral não possuem valores médios de $\delta_{\max.}$ elevados. Portanto, contrário às nossas expectativas iniciais, os tiolatos não são os compostos com os maiores valores de $\delta_{\max.}$.

Comparando-se os valores médios de $\delta_{\max.}$ para os olatos e amidetos podemos observar que, muito embora os amidetos possuam valores mais altos de $\delta_{\max.}$ para R¹ igual a CH₃ e R³ igual a Ph, os olatos são mais consistentes em produzirem valores médios elevados de $\delta_{\max.}$. Ou seja, comparando-se as médias para os olatos com a última linha ou coluna da tabela 4.7, temos que estas médias são um pouco maiores do que no caso dos amidetos. O bom

desempenho dos olatos é interessante na medida em que estes apresentam valores de $|\beta(0)|$ pouco promissores¹.

O bom desempenho dos olatos e amidetos pode ser explicado pela maior eletronegatividade dos átomos de oxigênio e nitrogênio. Devido à eletronegatividade destes átomos os grupos exocíclicos O e NCH₃ são doadores de elétrons mais fracos, prendendo assim a carga negativa da região aniônica do anel. Isto contribuiria para o aumento da carga parcial positiva na região catiônica do anel e, baseando-se na proposta de Fujita e colaboradores^{55, 56}, aumentaria o valor de $\delta_{\max.}$.

4.1.3- Efeito dos Substituintes A e B do Anel

Na próxima seção estudaremos os efeitos de conectarmos grupos doadores ou aceitadores de elétrons aos grupamentos fenila das posições R¹ e R³. Antes, porém, podemos utilizar os dados nas tabelas de 4.4 a 4.6 para responder à pergunta: na ausência de grupos doadores ou aceitadores de elétrons ligados ao anel mesoiônico, quais são os substituintes A e B do anel que produzem os melhores resultados para $\delta_{\max.}$?

Na tabela 4.8 temos os valores médios de $\delta_{\max.}$ obtidos das tabelas 4.4 a 4.6 quando se fixa o substituinte A do anel e variam-se os substituintes B e Z para cada combinação dos substituintes R¹ e R³. Na tabela 4.9 fixamos o substituinte B e variamos os substituintes A e Z.

Podemos observar na tabela 4.8 que, quando substituímos A por oxigênio, obtemos, em média, os valores mais elevados de $\delta_{\max.}$. Este efeito é

Tabela 4.8. Valores médios de $\delta_{\max.}$, em GM, obtidos das tabelas 4.4 a 4.6 quando fixamos o substituinte A do anel e variamos B e Z. Os resultados estão organizados em função dos substituintes em R¹ e R³. A última coluna é o valor médio para cada substituinte em A.

Substituinte A	Combinação de Substituintes			Média
	R ¹ =CH ₃ e R ³ =Ph	R ¹ =Ph e R ³ =CH ₃	R ¹ =Ph e R ³ =Ph	
NCH ₃	44	16	69	43
O	103	22	78	68
S	10	7	15	11

particularmente acentuado no caso da combinação R¹ igual a CH₃ e R³ igual a Ph. Também temos que a substituição de A por enxofre é, sem exceção, a que apresenta os menores valores médios de $\delta_{\max.}$ e os valores para A igual a NCH₃ são intermediários entre oxigênio e enxofre.

Na tabela 4.9 podemos observar que a substituição de B por oxigênio resulta em valores médios de $\delta_{\max.}$ consistentemente elevados. No caso R¹ igual a CH₃ e R³ igual a Ph a substituição de B por enxofre é a mais promissora, porém o átomo de oxigênio aparece atrás do enxofre por apenas 5GM.

Quando temos oxigênio (átomo mais eletronegativo) nas posições A e B do anel, o valor de $\delta_{\max.}$ é, em geral, maior do que quando temos átomos menos eletronegativos. A presença de grupos mais eletronegativos nas posições A e B do anel aumentaria a carga parcial positiva no carbono da posição R³. Baseando-se na proposta de Fujita e colaboradores^{55, 56}, o aumento da carga parcial positiva no carbono da posição R³ aumentaria o valor de $\delta_{\max.}$.

Baseando-se nos valores médios nas tabelas 4.7 a 4.9 poder-se-ia propor que o anel mesoiônico mais interessante para síntese seria do tipo 1,3-dioxólio-4-olato (O,O,O) ou 1,3-dioxólio-4-aminida (O,O,NCH₃).

Os resultados apresentados nas tabelas 4.4 a 4.6 podem ser utilizados para seleccionar os que seriam os sistemas mesoiônicos sem doadores ou aceitadores de elétrons mais promissores para síntese. Entretanto, para realizarmos esta escolha não podemos nos basear exclusivamente nos valores grandes de $\delta_{\max.}$. É importante também prestarmos atenção na distância entre os picos de absorção

Tabela 4.9. Valores médios de $\delta_{\max.}$, em GM, obtidos das tabelas 4.4 a 4.6 quando fixamos o substituinte B do anel e variamos A e Z. Os resultados estão organizados em função dos substituintes em R¹ e R³. A última coluna é o valor médio para cada substituinte em B.

Substituinte B	Combinação de Substituintes			Média
	R ¹ =CH ₃ e R ³ =Ph	R ¹ =Ph e R ³ =CH ₃	R ¹ =Ph e R ³ =Ph	
NCH ₃	32	15	57	35
O	60	21	83	55
S	65	9	22	32

de um e dois fótons dada por $\Delta E = hc(\lambda_{opa}^{-1} - \lambda_{tpa}^{-1})$. Nós não queremos uma molécula com um valor de ΔE muito pequeno para evitar que o forte pico de absorção de um fóton encubra o mais fraco pico de absorção de dois fótons. Este encobrimento diminuiria, na prática, a utilidade desta molécula para aplicações baseadas na absorção de dois fótons.

Nas figuras 4.1 a 4.3 temos os gráficos de $\delta_{max.}$ versus ΔE para cada um dos três arranjos de substituintes R^1 e R^3 ligados ao anel mesoiônico. Podemos observar nestas figuras que diversos sistemas com valores elevados de $\delta_{max.}$ também possuem valores relativamente pequenos de ΔE . O melhor compromisso entre um valor elevado de $\delta_{max.}$ e um valor de ΔE que não seja muito pequeno é obtido para as moléculas **(D1)** a **(D6)** indicadas nos gráficos. Nas figuras também temos a estrutura de cada molécula selecionada e os valores de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{max.}$ destas. Na escolha foi utilizado o critério, um tanto quanto arbitrário, de que devemos ter $\Delta E > 0,4eV$ para que os picos de absorção de um e dois fótons estejam suficientemente distantes.

Como vimos no capítulo 3, o nosso procedimento CIS produz valores de λ_{opa} próximos dos experimentais e subestima bastante λ_{tpa} (superestima a

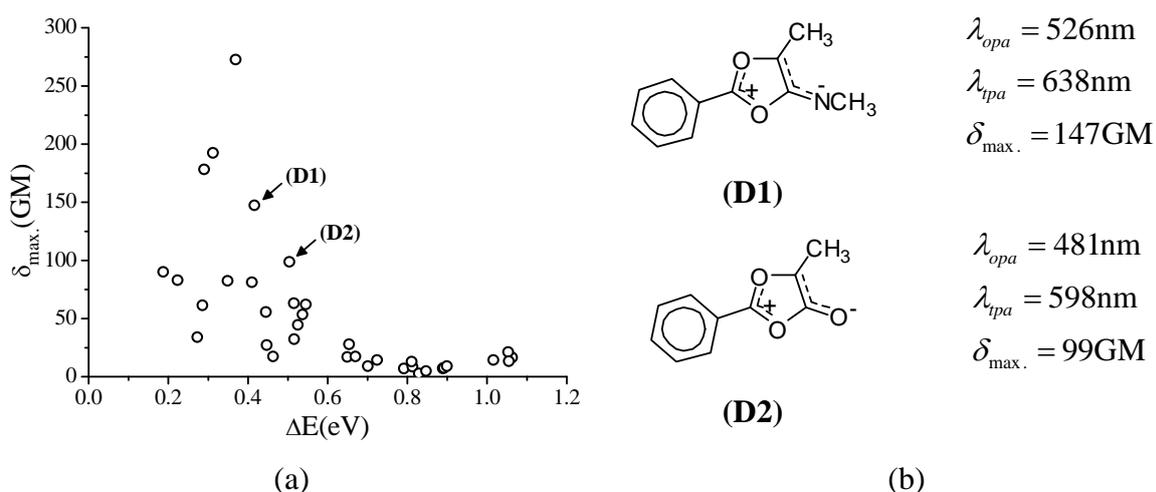


Figura 4.1. a) Gráfico do valor calculado da seção de choque $\delta_{max.}$ versus a distância calculada ΔE entre os picos de absorção de um e dois fótons para as moléculas com a combinação de substituintes R^1 igual a CH_3 e R^3 igual a Ph. b) Moléculas mais promissoras para síntese escolhidas a partir do gráfico da parte (a).

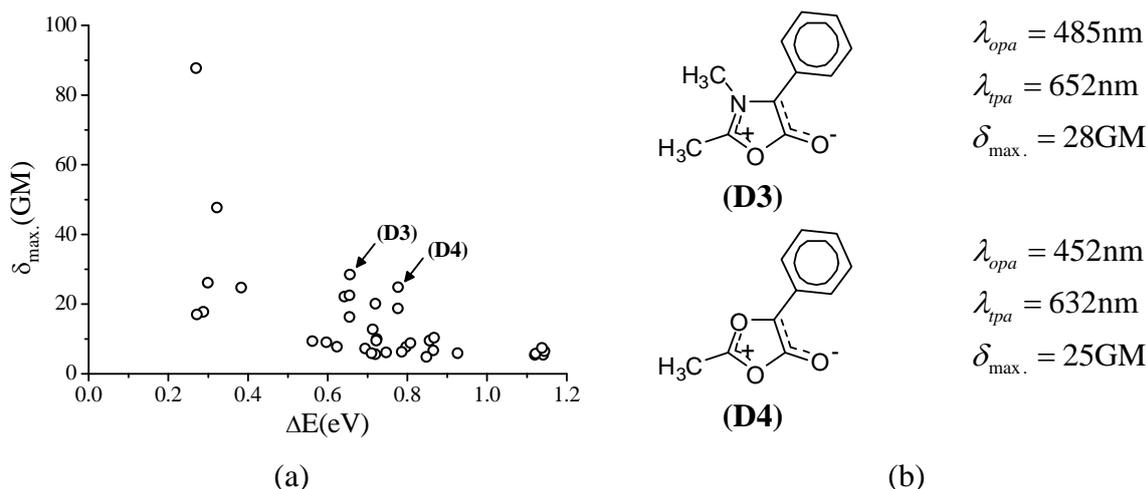


Figura 4.2. a) Gráfico do valor calculado da seção de choque δ_{\max} versus a distância calculada ΔE entre os picos de absorção de um e dois fótons para as moléculas com a combinação de substituintes R^1 igual a Ph e R^3 igual a CH_3 . b) Moléculas mais promissoras para síntese escolhidas a partir do gráfico da parte (a).

energia dos dois fótons absorvidos). Portanto, os valores de ΔE nas figuras 4.1 a 4.3 estão sendo subestimados. Portanto espera-se que as distâncias experimentais ΔE entre os picos de absorção de um e dois fótons das moléculas (D1) a (D6) sejam maiores, e mais promissoras, do que as colocadas nas figuras.

Podemos observar que as moléculas mais promissoras para síntese são todas do tipo olato ou amideto e que, em quase todos os casos, possuem pelo menos um oxigênio nas posições A e B do anel mesoiônico. Os dioxólios (D1) e

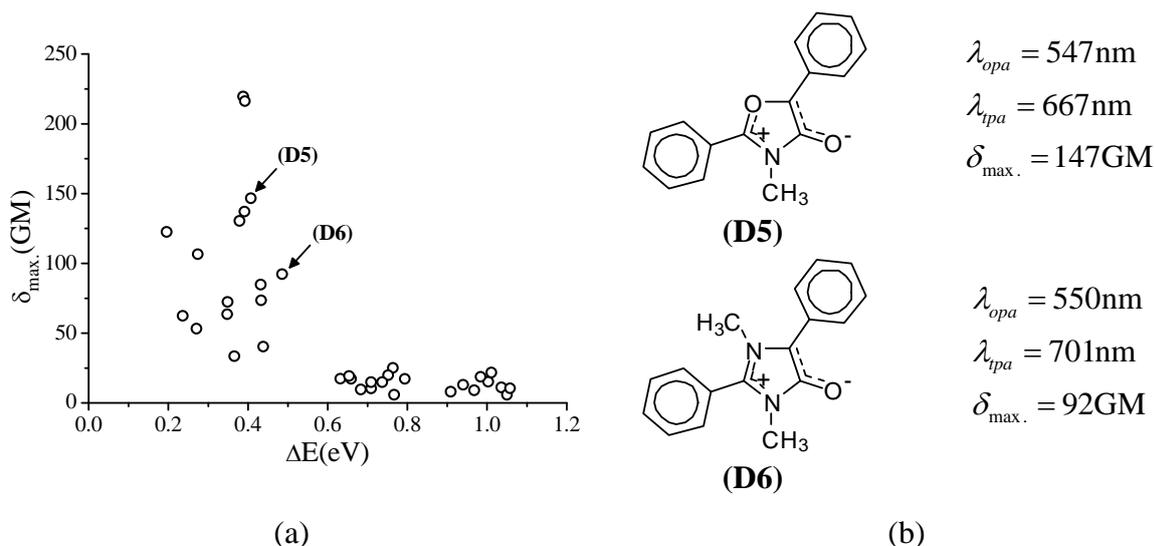
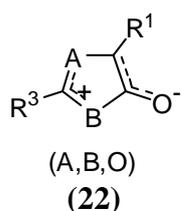


Figura 4.3. a) Gráfico do valor calculado da seção de choque δ_{\max} versus a distância calculada ΔE entre os picos de absorção de um e dois fótons para as moléculas com a combinação de substituintes R^1 igual a Ph e R^3 igual a Ph. b) Moléculas mais promissoras para síntese escolhidas a partir do gráfico da parte (a).

(D2) juntamente com o oxazólio (D5) e o diazólio (D6) são os compostos que mais se destacam. Vale ressaltar que os anéis mesoiônicos das moléculas (D1) e (D2) são os idênticos aos propostos baseando-se apenas nos valores médios de $\delta_{\max.}$ nas tabelas 4.7 a 4.9.

4.1.4- Efeito de Grupos Doadores e Aceitadores de Elétrons

Tendo estudado os valores de $\delta_{\max.}$ obtidos para compostos mesoiônicos na ausência de grupos doadores e aceitadores de elétrons ligados ao anel mesoiônico, a próxima pergunta que nos fizemos foi: será que a adição de grupos doadores e aceitadores de elétrons ao anel mesoiônico aumenta os valores de $\delta_{\max.}$ destes compostos? Em função dos resultados obtidos na seção 4.1.2, nós escolhemos realizar este próximo estudo combinatório utilizando apenas os compostos olatos com as mesmas combinações dos substituintes R^1 e R^3 usados anteriormente (estrutura (22)). Como doador de elétrons nós escolhemos o grupo amino (NH_2) e como aceitador de elétrons o grupo nitro (NO_2). Nós escolhemos ligar os grupos doadores e aceitadores de elétrons na posição *para* dos grupamentos fenila nas posições R^1 e R^3 .



A, B = O, S ou NCH_3

$R^1, R^3 = CH_3, p-NH_2-Ph, Ph$ ou $p-NO_2-Ph$

Nas tabelas de 4.10 a 4.12 estão os valores calculados de λ_{opa} , λ_{ipa} e $\delta_{\max.}$ para cada uma das três combinações de substituintes R^1 e R^3 com doadores ou aceitadores de elétrons. Para efeito de comparação, nas tabelas também estão incluídos os resultados obtidos para grupamentos fenila sem doador ou aceitador de elétrons. Nas tabelas 4.10 e 4.11, onde temos os resultados para os sistemas com apenas um grupamento fenila ligado ao anel mesoiônico, temos resultados para 27 moléculas diferentes em cada uma. Na tabela 4.12, onde temos os resultados para os sistemas com dois grupamentos fenila ligados ao

Tabela 4.10. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} , obtidos quando conectamos um grupo doador ou aceitador de elétrons na posição *para* do grupamento fenila da combinação R^1 igual a CH_3 e R^3 igual a Ph. Para efeito de comparação, também estão incluídos os resultados obtidos para o grupamento fenila sem doador ou aceitador de elétrons.

A	B	R^3	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	δ_{max} (GM)
NCH ₃	NCH ₃	Ph-NH ₂	507	689	29
NCH ₃	NCH ₃	Ph	508	694	28
NCH ₃	NCH ₃	Ph-NO ₂	543	766	56
NCH ₃	O	Ph-NH ₂	507	645	61
NCH ₃	O	Ph	503	642	53
NCH ₃	O	Ph-NO ₂	529	697	126
NCH ₃	S	Ph-NH ₂	536	660	26
NCH ₃	S	Ph	534	661	27
NCH ₃	S	Ph-NO ₂	555	744	85
O	NCH ₃	Ph-NH ₂	498	558	152
O	NCH ₃	Ph	492	627	62
O	NCH ₃	Ph-NO ₂	519	691	107
O	O	Ph-NH ₂	491	556	225
O	O	Ph	481	598	99
O	O	Ph-NO ₂	505	656	140
O	S	Ph-NH ₂	542	616	237
O	S	Ph	525	605	192
O	S	Ph-NO ₂	534	670	223
S	NCH ₃	Ph-NH ₂	706	1410	7
S	NCH ₃	Ph	697	1392	7
S	NCH ₃	Ph-NO ₂	698	810	107
S	O	Ph-NH ₂	721	1440	11
S	O	Ph	688	1375	9
S	O	Ph-NO ₂	671	1340	10
S	S	Ph-NH ₂	751	1502	5
S	S	Ph	732	1463	5
S	S	Ph-NO ₂	721	1442	3

anel mesoiônico, temos resultados para 81 moléculas diferentes.

Na tabela 4.13 nós temos os valores médios de δ_{max} , obtidos das tabelas de 4.10 a 4.12 para as três combinações de substituintes R^1 e R^3 com doadores ou aceitadores de elétrons. Podemos observar na tabela 4.13 que, uma vez mais, a ausência de grupamentos fenila na posição R^3 do anel mesoiônico resulta em valores médios de δ_{max} baixos.

Podemos observar na tabela 4.13 que, nos casos em que temos um único grupamento fenila ligado ao anel mesoiônico, a adição de grupos doadores ou aceitadores de elétrons ao grupamento fenila produz valores médios de δ_{max} .

Tabela 4.11. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} , obtidos quando conectamos um grupo doador ou aceitador de elétrons na posição *para* do grupamento fenila da combinação R¹ igual a Ph e R³ igual a CH₃. Para efeito de comparação, também estão incluídos os resultados obtidos para o grupamento fenila sem doador ou aceitador de elétrons.

A	B	R ¹	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	δ_{max} (GM)
NCH ₃	NCH ₃	Ph-NH ₂	506	684	22
NCH ₃	NCH ₃	Ph	500	675	22
NCH ₃	NCH ₃	Ph-NO ₂	509	736	49
NCH ₃	O	Ph-NH ₂	489	663	27
NCH ₃	O	Ph	485	652	28
NCH ₃	O	Ph-NO ₂	495	710	56
NCH ₃	S	Ph-NH ₂	526	687	9
NCH ₃	S	Ph	521	682	9
NCH ₃	S	Ph-NO ₂	527	752	29
O	NCH ₃	Ph-NH ₂	485	671	20
O	NCH ₃	Ph	475	657	20
O	NCH ₃	Ph-NO ₂	482	713	45
O	O	Ph-NH ₂	462	497	245
O	O	Ph	452	632	25
O	O	Ph-NO ₂	459	688	48
O	S	Ph-NH ₂	511	542	187
O	S	Ph	500	659	9
O	S	Ph-NO ₂	503	717	30
S	NCH ₃	Ph-NH ₂	737	1473	12
S	NCH ₃	Ph	723	1445	10
S	NCH ₃	Ph-NO ₂	713	1424	9
S	O	Ph-NH ₂	720	1438	13
S	O	Ph	714	1427	10
S	O	Ph-NO ₂	728	1453	11
S	S	Ph-NH ₂	768	1534	10
S	S	Ph	766	1531	9
S	S	Ph-NO ₂	791	1580	10

maiores do que os obtidos quando temos apenas o grupamento fenila. Também temos que a adição de um grupo doador na posição R¹ ou de um aceitador na posição R³ é a que resulta nos maiores valores médios de δ_{max} . O efeito destes grupos doadores ou aceitadores de elétrons é particularmente acentuado no caso em que temos R¹ igual a Ph e R³ igual a CH₃. Neste caso, a presença de um grupo amino na posição R¹ praticamente quadruplica o valor médio de δ_{max} em comparação ao caso em que temos o grupamento fenila não substituído.

Com dois grupamentos fenila ligados ao anel mesoiônico, temos que, similarmente aos resultados obtidos no caso de termos apenas um grupamento

Tabela 4.12 Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} , obtidos quando conectamos grupos doadores ou aceitadores de elétrons na posição *para* dos grupamentos fenila da combinação R¹ igual a Ph e R³ igual a Ph. Também estão incluídos resultados nos quais os grupamentos fenila não estão ligados a doadores ou aceitadores de elétrons.

A	B	R ¹	R ³	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	δ_{max} (GM)
NCH ₃	NCH ₃	Ph-NH ₂	Ph-NH ₂	557	707	115
NCH ₃	NCH ₃	Ph-NH ₂	Ph	559	713	101
NCH ₃	NCH ₃	Ph-NH ₂	Ph-NO ₂	603	802	140
NCH ₃	NCH ₃	Ph	Ph-NH ₂	549	695	108
NCH ₃	NCH ₃	Ph	Ph	550	701	92
NCH ₃	NCH ₃	Ph	Ph-NO ₂	589	790	114
NCH ₃	NCH ₃	Ph-NO ₂	Ph-NH ₂	551	749	106
NCH ₃	NCH ₃	Ph-NO ₂	Ph	550	744	105
NCH ₃	NCH ₃	Ph-NO ₂	Ph-NO ₂	581	774	158
NCH ₃	O	Ph-NH ₂	Ph-NH ₂	564	679	255
NCH ₃	O	Ph-NH ₂	Ph	559	675	244
NCH ₃	O	Ph-NH ₂	Ph-NO ₂	594	734	362
NCH ₃	O	Ph	Ph-NH ₂	556	668	235
NCH ₃	O	Ph	Ph	551	665	220
NCH ₃	O	Ph	Ph-NO ₂	582	725	295
NCH ₃	O	Ph-NO ₂	Ph-NH ₂	562	731	177
NCH ₃	O	Ph-NO ₂	Ph	555	724	164
NCH ₃	O	Ph-NO ₂	Ph-NO ₂	582	730	360
NCH ₃	S	Ph-NH ₂	Ph-NH ₂	579	683	72
NCH ₃	S	Ph-NH ₂	Ph	577	682	92
NCH ₃	S	Ph-NH ₂	Ph-NO ₂	606	761	177
NCH ₃	S	Ph	Ph-NH ₂	572	676	67
NCH ₃	S	Ph	Ph	569	677	72
NCH ₃	S	Ph	Ph-NO ₂	593	752	143
NCH ₃	S	Ph-NO ₂	Ph-NH ₂	577	767	57
NCH ₃	S	Ph-NO ₂	Ph	571	759	52
NCH ₃	S	Ph-NO ₂	Ph-NO ₂	589	739	198
O	NCH ₃	Ph-NH ₂	Ph-NH ₂	566	686	180
O	NCH ₃	Ph-NH ₂	Ph	561	682	167
O	NCH ₃	Ph-NH ₂	Ph-NO ₂	603	741	339
O	NCH ₃	Ph	Ph-NH ₂	553	671	158
O	NCH ₃	Ph	Ph	547	667	147
O	NCH ₃	Ph	Ph-NO ₂	583	724	264
O	NCH ₃	Ph-NO ₂	Ph-NH ₂	555	736	139
O	NCH ₃	Ph-NO ₂	Ph	547	727	123
O	NCH ₃	Ph-NO ₂	Ph-NO ₂	576	730	270
O	O	Ph-NH ₂	Ph-NH ₂	562	673	290
O	O	Ph-NH ₂	Ph	554	667	245
O	O	Ph-NH ₂	Ph-NO ₂	590	713	481

Tabela 4.12 Continuação

A	B	R ¹	R ³	λ_{opa} (nm)	λ_{ipa} (nm)	$\delta_{max.}$ (GM)
O	O	Ph	Ph-NH ₂	548	657	257
O	O	Ph	Ph	540	651	216
O	O	Ph	Ph-NO ₂	572	695	387
O	O	Ph-NO ₂	Ph-NH ₂	549	720	186
O	O	Ph-NO ₂	Ph	540	709	163
O	O	Ph-NO ₂	Ph-NO ₂	569	711	345
O	S	Ph-NH ₂	Ph-NH ₂	618	1234	14
O	S	Ph-NH ₂	Ph	601	1202	13
O	S	Ph-NH ₂	Ph-NO ₂	624	710	452
O	S	Ph	Ph-NH ₂	603	1206	11
O	S	Ph	Ph	585	1170	11
O	S	Ph	Ph-NO ₂	601	691	405
O	S	Ph-NO ₂	Ph-NH ₂	611	744	100
O	S	Ph-NO ₂	Ph	590	729	80
O	S	Ph-NO ₂	Ph-NO ₂	601	709	172
S	NCH ₃	Ph-NH ₂	Ph-NH ₂	804	1605	22
S	NCH ₃	Ph-NH ₂	Ph	798	1594	22
S	NCH ₃	Ph-NH ₂	Ph-NO ₂	819	1635	31
S	NCH ₃	Ph	Ph-NH ₂	783	1564	17
S	NCH ₃	Ph	Ph	779	1556	17
S	NCH ₃	Ph	Ph-NO ₂	802	1602	24
S	NCH ₃	Ph-NO ₂	Ph-NH ₂	760	1519	17
S	NCH ₃	Ph-NO ₂	Ph	762	1522	16
S	NCH ₃	Ph-NO ₂	Ph-NO ₂	796	1591	22
S	O	Ph-NH ₂	Ph-NH ₂	853	1704	34
S	O	Ph-NH ₂	Ph	818	1633	30
S	O	Ph-NH ₂	Ph-NO ₂	807	1614	32
S	O	Ph	Ph-NH ₂	844	1685	29
S	O	Ph	Ph	810	1618	25
S	O	Ph	Ph-NO ₂	797	1592	28
S	O	Ph-NO ₂	Ph-NH ₂	858	1713	30
S	O	Ph-NO ₂	Ph	834	1666	27
S	O	Ph-NO ₂	Ph-NO ₂	829	1655	32
S	S	Ph-NH ₂	Ph-NH ₂	870	1738	18
S	S	Ph-NH ₂	Ph	845	1688	17
S	S	Ph-NH ₂	Ph-NO ₂	838	1678	11
S	S	Ph	Ph-NH ₂	867	1732	16
S	S	Ph	Ph	840	1677	15
S	S	Ph	Ph-NO ₂	822	1645	12
S	S	Ph-NO ₂	Ph-NH ₂	901	1798	20
S	S	Ph-NO ₂	Ph	870	1737	18
S	S	Ph-NO ₂	Ph-NO ₂	850	1699	19

Tabela 4.13. Valores médios de $\delta_{\max.}$, em GM, obtidos das tabelas 4.10 a 4.12 para cada uma das três combinações de R^1 e R^3 com doadores ou aceptadores de elétrons. A última coluna é o valor médio para cada combinação de R^1 e R^3 .

Combinação de Substituintes	Substituição em R^1			Substituição em R^3			Média
	Ph-NH ₂	Ph	Ph-NO ₂	Ph-NH ₂	Ph	Ph-NO ₂	
$R^1=CH_3$ e $R^3=Ph$	---	---	---	84	54	95	77
$R^1=Ph$ e $R^3=CH_3$	61	16	32	---	---	---	36
$R^1=Ph$ e $R^3=Ph$	146	125	117	101	92	195	130

fenila ligado ao anel mesoiônico, os valores médios de $\delta_{\max.}$ são maiores nos casos em que temos um grupo doador na posição R^1 ou um aceptador na posição R^3 . Neste caso os valores médios de $\delta_{\max.}$ são menos sensíveis aos substituintes na posição R^1 do que aos substituintes na posição R^3 . Ou seja, a variação do valor médio de $\delta_{\max.}$ quando trocamos um grupo aceptador na posição R^1 por um grupo doador é de apenas 25% enquanto a variação quando substituímos um grupo doador na posição R^3 por um grupo aceptador é de 93%.

Quando temos dois grupamentos fenila ligados ao anel mesoiônico, os valores médios colocados na tabela 4.13 para uma dada posição R^1 ou R^3 foram obtidos independentemente do substituinte na outra posição. Nós podemos ter uma idéia da “interação” entre os grupos nas posições R^1 e R^3 do anel mesoiônico calculando os valores médios de $\delta_{\max.}$ quando fixamos ambos os substituintes. Na tabela 4.14 temos os valores médios de $\delta_{\max.}$ calculados para pares de grupos doadores ou aceptadores de elétrons ligados aos substituintes fenila da combinação R^1 igual a Ph e R^3 igual a Ph.

Podemos observar na tabela 4.14 que, a substituição simultânea de R^1 por um grupo doador e de R^3 por um grupo aceptador é a que apresenta o maior valor médio de $\delta_{\max.}$. Este padrão de substituição apresenta um valor médio de

Tabela 4.14. Valores médios de $\delta_{\max.}$, em GM, obtidos das tabelas 4.12 para pares de grupos doadores e aceptadores de elétrons ligados às posições R^1 e R^3 da combinação R^1 igual a Ph e R^3 igual a Ph.

Posição R^3	Posição R^1		
	Ph-NH ₂	Ph	Ph-NO ₂
Ph-NH ₂	111	100	92
Ph	103	91	83
Ph-NO ₂	225	186	175

$\delta_{\max.}$ igual a 225GM que é quase duas vezes e meia maior do que os 92GM obtidos com a polaridade dos grupos invertida. É interessante notar que este arranjo (um doador em R¹ e um aceitador em R³) obedece à polarização natural dos anéis mesoiônicos (região aniônica doadora e catiônica aceitadora).

4.1.5- Interação do Anel Meso-iônico com Grupos Doadores e Aceitadores de Elé-trons

Em analogia com o que fizemos na seção 4.1.3, podemos agora perguntar: quando consideramos grupos doadores e aceitadores de elétrons ligados ao anel mesoiônico, quais são os substituintes A e B do anel que produzem os melhores resultados para $\delta_{\max.}$?

Vamos começar esta análise pelos casos nos quais temos um único grupamento fenila ligado ao anel mesoiônico. Na tabela 4.15 temos os valores médios de $\delta_{\max.}$ obtidos quando fixamos o grupo A do anel e variamos o substituinte B para a combinação de substituintes R¹ igual a CH₃ e R³ igual a Ph. Na tabela 4.16 temos os resultados obtidos quando fixamos B e variamos A para esta mesma combinação. No caso da combinação de substituintes R¹ igual a Ph e R³ igual a CH₃ temos na tabela 4.17 os resultados obtidos quando fixamos A e variamos B e na tabela 4.18 os resultados para B fixo e A variável.

Nas tabelas 4.15 e 4.17 podemos observar que a substituição de A por oxigênio (átomo mais eletronegativo) é a que produz os valores médios de $\delta_{\max.}$

Tabela 4.15. Valores médios de $\delta_{\max.}$, em GM, obtidos da tabela 4.10 quando fixamos o substituinte A do anel e variamos o substituinte B para cada grupo doador ou aceitador de elétrons na posição R³ para a combinação de substituintes R¹ igual a CH₃ e R³ igual a Ph. A última linha é o valor médio para cada substituinte na posição A independentemente do grupo na posição R³.

Substituinte R ³	Substituinte A		
	NCH ₃	O	S
Ph-NH ₂	39	205	8
Ph	36	118	7
Ph-NO ₂	89	156	40
Média	55	160	18

Tabela 4.16. Valores médios de $\delta_{\max.}$, em GM, obtidos da tabela 4.10 quando fixamos o substituinte B do anel e variamos o substituinte A para cada grupo doador ou aceitador de elétrons na posição R³ para a combinação de substituintes R¹ igual a CH₃ e R³ igual a Ph. A última linha é o valor médio para cada substituinte na posição B independentemente do grupo na posição R³.

Substituinte R ³	Substituinte B		
	NCH ₃	O	S
Ph-NH ₂	63	99	89
Ph	32	54	75
Ph-NO ₂	90	92	104
Média	62	81	89

mais elevados e que a substituição por enxofre (menos eletronegativo) é a mais desfavorável para os valores de $\delta_{\max.}$. Em geral, o grupo NCH₃ na posição A apresenta valores médios de $\delta_{\max.}$ intermediários entre oxigênio e enxofre. Também temos que, indiferentemente à posição do grupo fenila (R¹ ou R³), a combinação na qual temos A igual a oxigênio e Rⁱ igual a *p*-aminofenil é a que resulta nos maiores valores médios de $\delta_{\max.}$. Este efeito é mais acentuado quando temos o grupo doador na posição R³ do que quando temos este grupo na posição R¹. O valor médio de $\delta_{\max.}$ quando temos a combinação do grupo doador na posição R³ com oxigênio na posição A é mais de 25 vezes maior do que quando temos enxofre em A. Quando temos o doador em R¹, a razão entre os valores médios de $\delta_{\max.}$ para A igual a oxigênio e A igual a enxofre é a metade do caso anterior.

Nas tabelas 4.16 e 4.18 podemos observar que, em alguns poucos casos, a substituição de B por enxofre é melhor do que quando temos oxigênio nesta

Tabela 4.17. Valores médios de $\delta_{\max.}$, em GM, obtidos da tabela 4.11 quando fixamos o substituinte A do anel e variamos o substituinte B para cada grupo doador ou aceitador de elétrons na posição R¹ para a combinação de substituintes R¹ igual a Ph e R³ igual a CH₃. A última linha é o valor médio para cada substituinte na posição A independentemente do grupo na posição R¹.

Substituinte R ¹	Substituinte A		
	NCH ₃	O	S
Ph-NH ₂	19	151	12
Ph	20	18	10
Ph-NO ₂	45	41	10
Média	28	70	11

Tabela 4.18. Valores médios de $\delta_{\max.}$, em GM, obtidos da tabela 4.11 quando fixamos o substituinte B do anel e variamos o substituinte A para cada grupo doador ou aceitador de elétrons na posição R¹ para a combinação de substituintes R¹ igual a Ph e R³ igual a CH₃. A última linha é o valor médio para cada substituinte na posição B independentemente do grupo na posição R¹.

Substituinte R ¹	Substituinte B		
	NCH ₃	O	S
Ph-NH ₂	18	95	69
Ph	17	21	9
Ph-NO ₂	34	38	23
Média	23	52	34

posição e que o grupo NCH₃ apresenta, em geral, valores intermediários entre enxofre e oxigênio. Em analogia com o caso da substituição na posição A, a combinação de um grupo doador, seja na posição R¹ ou na R³, com um oxigênio na posição B do anel mesoiônico apresenta valores médios bem favoráveis de $\delta_{\max.}$. Apesar destes resultados favoráveis ao oxigênio na posição B, a melhor combinação é obtida quando temos um enxofre na posição B e um grupo *p*-nitrofenil na posição R³. Entretanto esta combinação é apenas 5GM (5%) maior do que quando temos oxigênio na posição B e um grupo doador na posição R³.

Analogamente aos resultados obtidos na seção 4.1.3, a presença de grupos mais eletronegativos nas posições A e B do anel mesoiônico produzem valores de $\delta_{\max.}$ mais promissores do que quando temos grupos menos eletronegativos nestas posições. Este efeito é mais acentuado quando realizamos substituições na posição A do que na posição B.

Baseando-se nos valores médios nas tabelas 4.15 a 4.18 poder-se-ia propor que, no caso em que temos apenas um grupamento fenila ligado ao anel mesoiônico, o sistema mais interessante para síntese conteria um anel do tipo 1,3-dioxólio-4-olato (O,O,O) com um grupo doador de elétrons ligado ao fenila. Nas figuras 4.4 e 4.5 temos os gráficos de $\delta_{\max.}$ versus ΔE para os sistemas que possuem apenas um grupamento fenila ligado ao anel mesoiônico.

O melhor compromisso entre um valor elevado de $\delta_{\max.}$ e um valor de

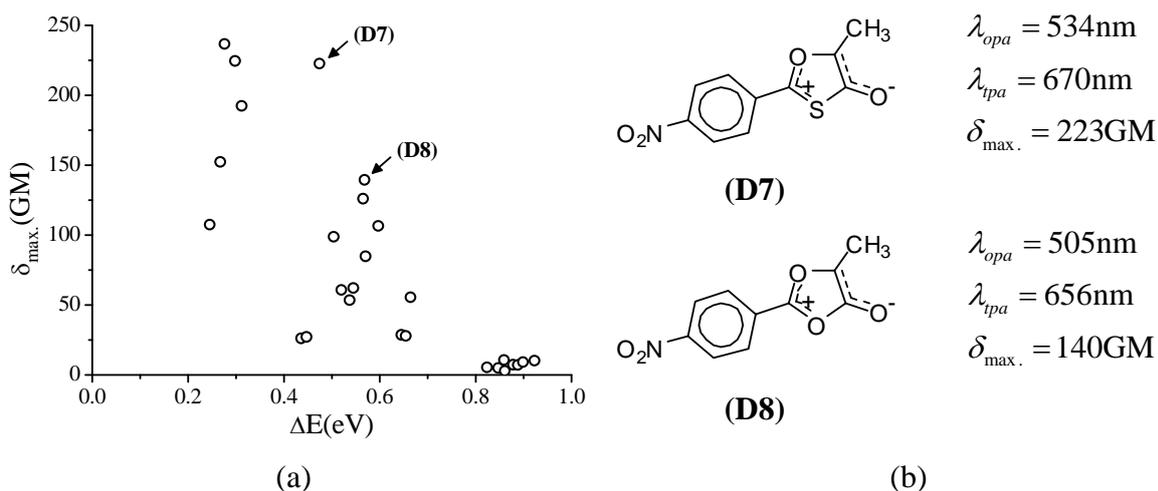


Figura 4.4. a) Gráfico do valor calculado da seção de choque δ_{max} versus a distância calculada ΔE entre os picos de absorção de um e dois fótons para os olatos (Z igual a O) com a combinação de substituintes R^1 igual a CH_3 e R^3 igual a Ph com grupos doadores ou aceitadores de elétrons ligados ao grupamento fenila. b) Moléculas mais promissoras para síntese escolhidas a partir do gráfico da parte (a).

ΔE que não seja muito pequeno é obtido para as moléculas chamadas de (D7) a (D10) nas figuras 4.4 e 4.5. Nas figuras também temos a estrutura de cada molécula selecionada e os valores de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} destas. Mais uma vez foi utilizado como critério de escolha um valor de ΔE superior a 0,4eV.

No caso em que temos o grupamento fenila ligado à posição R^3 do anel

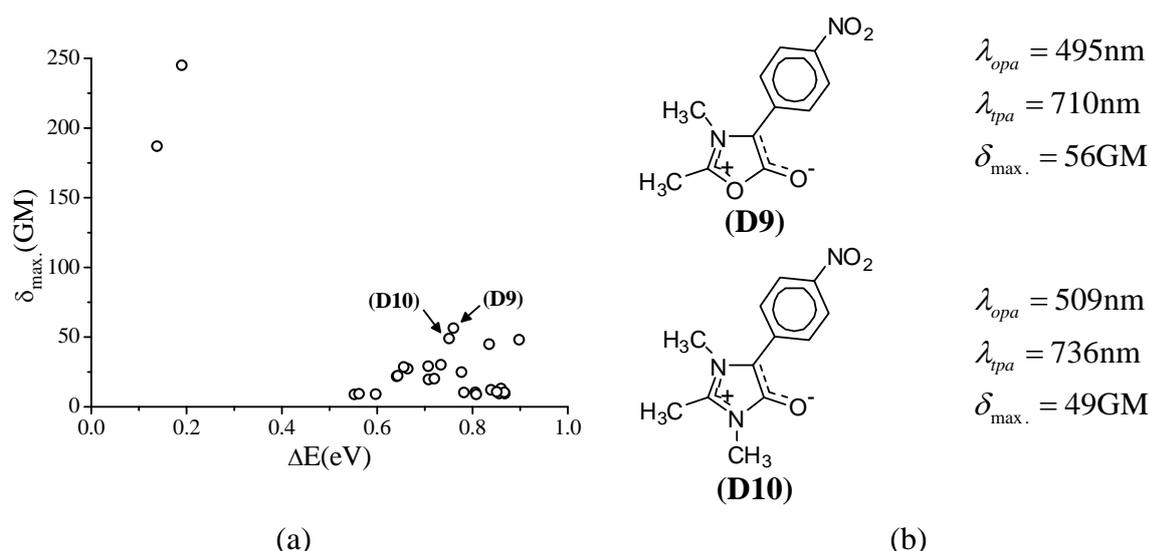


Figura 4.5. a) Gráfico do valor calculado da seção de choque δ_{max} versus a distância calculada ΔE entre os picos de absorção de um e dois fótons para os olatos (Z igual a O) com a combinação de substituintes R^1 igual a Ph e R^3 igual a CH_3 com grupos doadores ou aceitadores de elétrons ligados ao grupamento fenila. b) Moléculas mais promissoras para síntese escolhidas a partir do gráfico da parte (a).

mesoiônico os sistemas mais promissores para síntese são do tipo oxotiólíio (molécula **(D7)**) e dioxólio (molécula **(D8)**). Este resultado é compatível com o que foi proposto baseando-se nos resultados médios das tabelas 4.15 e 4.16. Entretanto, diferente do proposto, as duas moléculas mais promissoras não possuem um grupo doador ligado ao fenila. Elas possuem um grupo aceitador.

Quando temos o grupamento fenila ligado à posição R^1 do anel mesoiônico, os sistemas mais promissores para síntese são do tipo oxazólio (molécula **(D9)**) e diazólio (molécula **(D10)**). No que diz respeito ao anel mesoiônico, a principal discrepância entre o que foi proposto baseando-se nos resultados médios das tabelas 4.17 e 4.18 e o que foi efetivamente obtido como resultado mais promissor é a ausência de oxigênio na posição A do anel mesoiônico. Como no caso do fenila ligado à posição R^3 , também neste caso as moléculas mais promissoras não possuem um grupo doador ligado ao fenila e sim um grupo aceitador.

As discrepâncias obtidas acima podem ser explicadas pelo fato de os valores médios para as combinações em que temos um átomo de oxigênio na posição A do anel mesoiônico e um grupo doador de elétrons ligado ao fenila estarem inflados pela presença de umas poucas moléculas que possuem valores muito elevados de $\delta_{\max.}$ com valores pequenos de ΔE .

Vamos agora analisar os casos para os quais temos dois grupos fenila ligados ao anel mesoiônico. Na tabela 4.19 temos os valores médios de $\delta_{\max.}$ obtidos quando fixamos o grupo A do anel e variamos o substituinte B para todas as combinações de doadores e aceitadores em R^1 e R^3 . Na tabela 4.20 temos os resultados obtidos quando fixamos B e variamos A.

Pode-se observar nas tabelas 4.19 e 4.20 que, no caso de termos dois grupamentos fenila ligados ao anel mesoiônico, a presença de enxofre, seja em A ou em B, produz valores de $\delta_{\max.}$ que são, em geral, menores do que os valores obtidos com oxigênio ou nitrogênio nestas posições. Pode-se também

Tabela 4.19. Valores médios de $\delta_{\max.}$, em GM, obtidos da tabela 4.12 quando fixamos o substituinte A do anel e variamos o substituinte B para cada combinação de grupos doadores ou aceptores de elétrons nas posições R¹ e R³. A última linha é o valor médio para cada substituinte na posição A independentemente dos grupos nas posições R¹ e R³.

Substituição	Substituinte A		
	NCH ₃	O	S
R ¹ =Ph-NH ₂ e R ³ =Ph-NH ₂	147	161	25
R ¹ =Ph-NH ₂ e R ³ =Ph	145	142	23
R ¹ =Ph-NH ₂ e R ³ =Ph-NO ₂	227	424	25
R ¹ =Ph e R ³ =Ph-NH ₂	137	142	21
R ¹ =Ph e R ³ =Ph	128	124	19
R ¹ =Ph e R ³ =Ph-NO ₂	184	352	21
R ¹ =Ph-NO ₂ e R ³ =Ph-NH ₂	113	142	22
R ¹ =Ph-NO ₂ e R ³ =Ph	107	122	20
R ¹ =Ph-NO ₂ e R ³ =Ph-NO ₂	239	263	24
Média	158	208	22

observar que os valores médios são muito mais sensíveis aos substituintes na posição A do que na posição B e que, no caso de termos A igual a enxofre, os valores médios de $\delta_{\max.}$ são praticamente insensíveis aos grupos em R¹ e R³. Pode-se observar que, em termos gerais, é muito mais interessante termos ambas as posições A e B substituídas por átomos de oxigênio, um grupo doador de elétrons na posição R¹ e um aceitador na posição R³.

Na figura 4.6 temos o gráfico de $\delta_{\max.}$ versus ΔE para os sistemas que possuem dois grupamentos fenila ligados ao anel mesoiônico. Utilizando como critério de escolha termos um valor de ΔE superior a 0,4eV, o melhor

Tabela 4.20. Valores médios de $\delta_{\max.}$, em GM, obtidos da tabela 4.12 quando fixamos o substituinte B do anel e variamos o substituinte A para cada combinação de grupos doadores ou aceptores de elétrons nas posições R¹ e R³. A última linha é o valor médio para cada substituinte na posição B independentemente dos grupos nas posições R¹ e R³.

Substituição	Substituinte B		
	NCH ₃	O	S
R ¹ =Ph-NH ₂ e R ³ =Ph-NH ₂	105	193	34
R ¹ =Ph-NH ₂ e R ³ =Ph	97	173	40
R ¹ =Ph-NH ₂ e R ³ =Ph-NO ₂	170	292	213
R ¹ =Ph e R ³ =Ph-NH ₂	94	174	32
R ¹ =Ph e R ³ =Ph	85	154	33
R ¹ =Ph e R ³ =Ph-NO ₂	134	237	186
R ¹ =Ph-NO ₂ e R ³ =Ph-NH ₂	87	131	59
R ¹ =Ph-NO ₂ e R ³ =Ph	81	118	50
R ¹ =Ph-NO ₂ e R ³ =Ph-NO ₂	150	246	130
Média	112	191	86

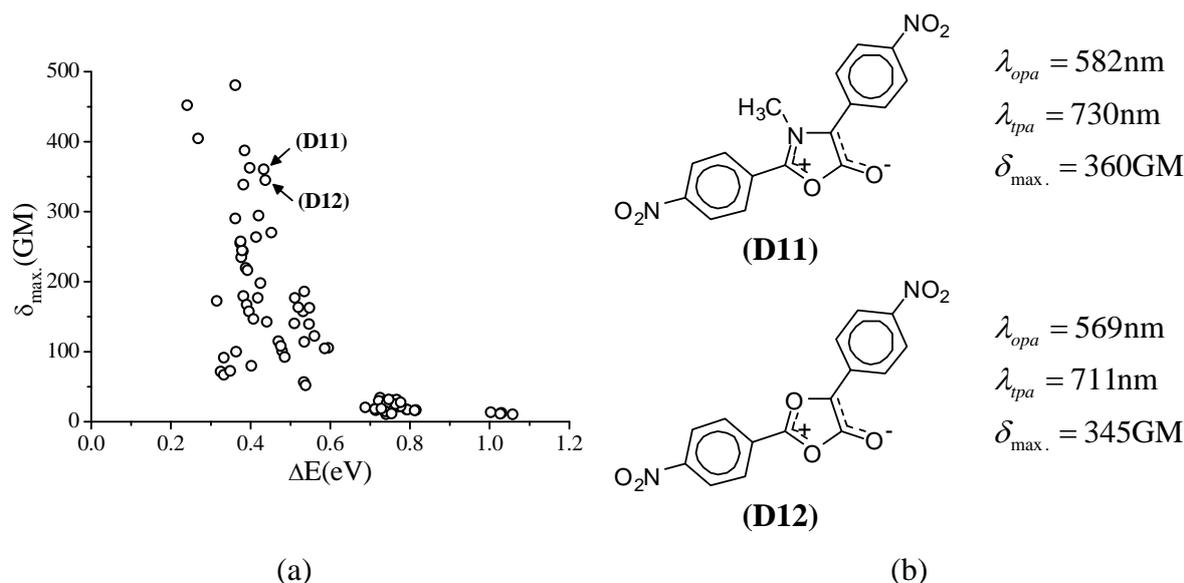


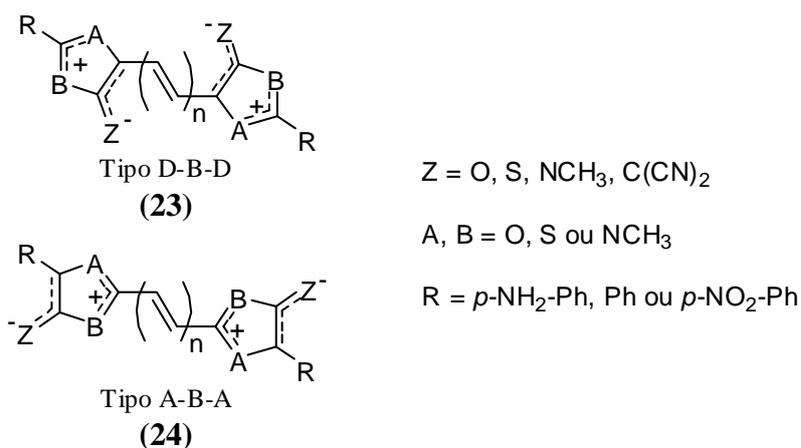
Figura 4.6. a) Gráfico do valor calculado da seção de choque δ_{max} versus a distância calculada ΔE entre os picos de absorção de um e dois fótons para os olatos (Z igual a O) com a combinação de substituintes R^1 igual a Ph e R^3 igual a Ph com grupos doadores ou aceitadores de elétrons ligados aos grupamentos fenila. b) Moléculas mais promissoras para síntese escolhidas a partir do gráfico da parte (a).

compromisso entre um valor elevado de δ_{max} e um valor de ΔE que não seja muito pequeno é obtido para as moléculas chamadas de (D11) e (D12) nesta figura. Na figura também temos a estrutura das moléculas selecionadas e os valores de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} destas.

Nós temos que as duas moléculas possuindo arranjos dipolares mais promissoras para síntese são do tipo oxazólio (molécula (D11)) e dioxólio (molécula (D12)) e que estas possuem grupos aceitadores de elétrons, tanto em R^1 quanto em R^3 . A título de comparação, é importante salientar que δ_{max} para estas duas moléculas estão no mesmo patamar do valor obtido na seção 3.1 para (P1), a molécula que possui a menor seção de choque do conjunto de validação. Considerando-se que o nosso procedimento computacional CIS superestima os valores de δ_{max} calculados, podemos concluir que os arranjos dipolares de anéis mesoiônicos ainda não levam a valores suficientemente elevados de δ_{max} . Na próxima seção estudaremos compostos com arranjos quadrupolares e mostraremos valores de δ_{max} bem mais interessantes.

4.2- Arranjos Quadrupolares

Tradicionalmente, os arranjos moleculares que resultam nos maiores valores de $\delta_{\max.}$ são os quadrupolos lineares do tipo doador-ponte-doador ($D - B - D$) ou aceitador-ponte-aceitador ($A - B - A$). Para os nossos próximos estudos escolhemos testar esta estratégia para compostos mesoiônicos empregando dois arranjos diferentes de dois anéis mesoiônicos idênticos conectados por pontes poliênicas (estruturas (23) e (24)).



4.2.1- Convergência de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{\max.}$ com o Tamanho do CIS

Como mencionado na seção 3.1, o nosso procedimento CIS requer que sejam incluídos na janela de excitação todos os orbitais ocupados e desocupados das moléculas sendo calculadas. Entretanto, para três das moléculas com arranjos quadrupolares calculadas a seguir, não conseguimos incluir todos os orbitais ocupados no cálculo CIS. Estas três moléculas estão mostradas na figura 4.7. Para estas três moléculas precisamos demonstrar que o número de orbitais ocupados efetivamente incluídos na janela de excitação é suficiente para produzir valores convergidos de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{\max.}$.

Para testar a convergência de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{\max.}$ realizamos, para estas três moléculas, cálculos em função de M , o número de orbitais tanto ocupados quanto desocupados incluídos na janela CIS. Ou seja, um valor de M representa a inclusão dos M orbitais ocupados de energia mais alta e dos M orbitais

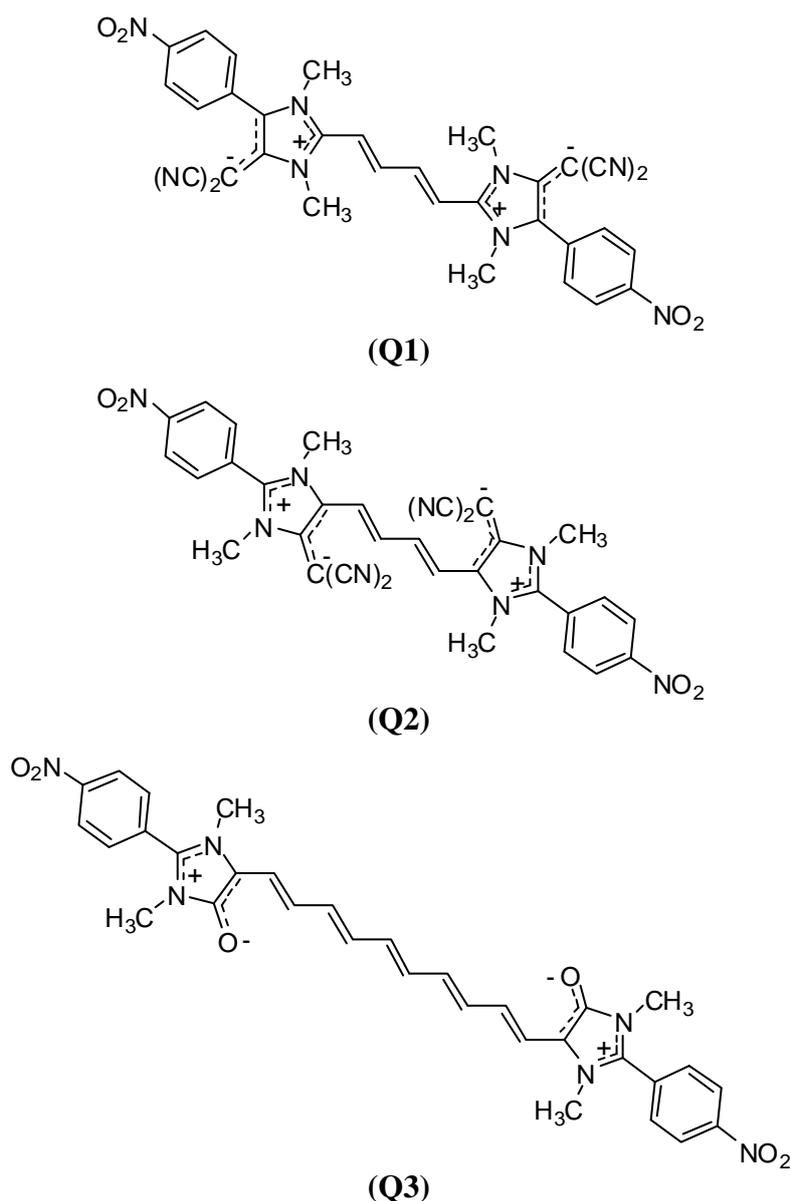


Figura 4.7. Estruturas das três moléculas com arranjos quadrupolares que possuem o maior número de orbitais.

desocupados de energia mais baixa.

As moléculas (Q1) e (Q2) possuem 113 orbitais ocupados e 95 desocupados. A molécula (Q3) possui 112 orbitais ocupados e 94 desocupados. A princípio, conseguimos incluir nos nossos cálculos todos os orbitais desocupados e 108 orbitais ocupados. Entretanto, a molécula (Q1) apresentou um problema muito peculiar. Para M igual a 108 o programa ZINDO acusou a presença de um orbital de energia igual ao centésimo oitavo orbital ocupado de energia mais alta. Como não conseguimos incluir este centésimo nono orbital

ocupado no nosso cálculo, para esta molécula apenas utilizamos um valor máximo de M igual a 107. Este problema de aparente degenerescência entre orbitais também foi observado para alguns valores intermediários de M . Nesses casos o valor de M foi aumentado de uma unidade.

Na figura 4.8a temos a variação dos comprimentos de onda λ_{opa} e λ_{tpa} calculados em função de M para as moléculas da figura 4.7. Podemos observar que os valores calculados de λ_{opa} e λ_{tpa} aumentam com M e que mostram uma saturação próxima do máximo valor de M utilizado. Na figura 4.8b temos o gráfico da razão entre o valor de $\delta_{max.}$ calculado para cada valor de M e o valor de $\delta_{max.}$ obtido para o máximo valor de M utilizado para as moléculas da figura 4.7. Podemos claramente observar que, nas proximidades do máximo valor de M utilizado, o valor da razão de seção de choque está essencialmente saturado. Nós também podemos observar que, para a molécula (Q3), o valor saturado de $\delta_{max.}$ é a metade do valor obtido para valores pequenos de M .

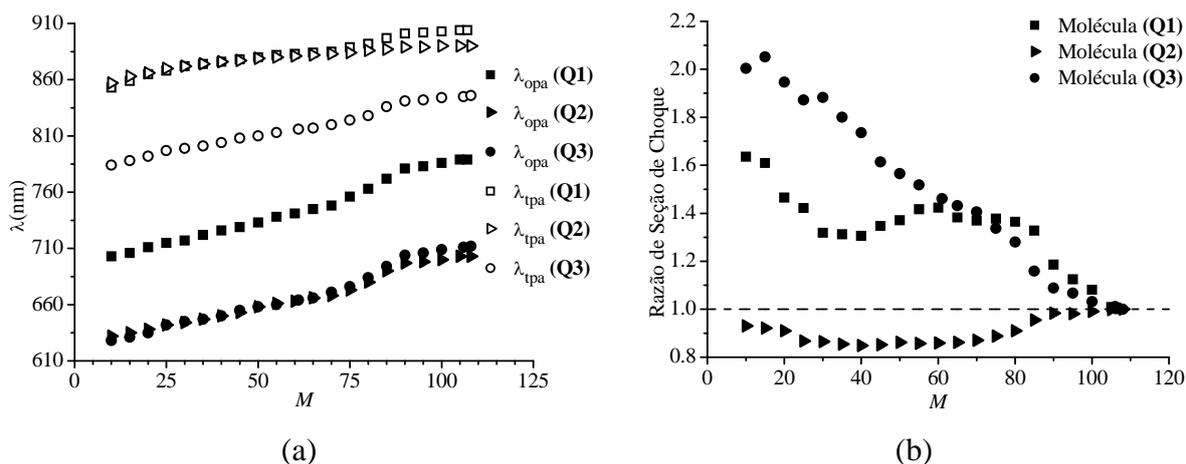


Figura 4.8. a) Variação dos comprimentos de onda λ_{opa} e λ_{tpa} calculados em função de M . b) Gráfico da razão entre os valores de $\delta_{max.}$ calculados para cada valor de M e o valor obtido para o máximo valor M utilizado. M é o máximo número de orbitais ocupados e desocupados incluídos na janela de excitação CIS, para as moléculas mostradas na figura 4.7. Os quadrados são para (Q1), os triângulos para (Q2) e os círculos para (Q3). Em (a) os símbolos sólidos são para λ_{opa} e os vazados para λ_{tpa} .

4.2.2- Efeito de Grupos Doadores e Aceitadores de Elétrons

Nas estruturas (23) e (24) acima nós podemos variar o anel mesoiônico (A,B,Z), os grupos doadores ou aceitadores de elétrons ligados ao anel (R) e o comprimento da cadeia poliênica (n). A primeira pergunta que nos fizemos no caso de arranjos quadrupolares foi: quais são os grupos R que resultam nos melhores valores de $\delta_{\max.}$ para sistemas do tipo $D-B-D$ e $A-B-A$? Para este primeiro estudo envolvendo estruturas quadrupolares, escolhemos trabalhar com anéis mesoiônicos ligados por uma ponte de butadieno ($n=2$) e três grupos R diferentes ligados aos anéis mesoiônicos: Ph-NH₂, Ph e Ph-NO₂.

Nas tabelas 4.21 a 4.23 estão os valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{\max.}$ para os sistemas do tipo $D-B-D$ e nas tabelas 4.24 a 4.26 para os sistemas do tipo $A-B-A$. Cada uma destas tabelas possui resultados para 36 moléculas diferentes. Temos, portanto, 108 moléculas do tipo $D-B-D$ e 108 do tipo $A-B-A$ e um total de 216 moléculas diferentes. Na tabela 4.27 nós temos os valores médios de $\delta_{\max.}$ obtidos das tabelas de 4.21 a 4.26 para cada um dos grupos R utilizados.

Primeiramente podemos observar na tabela 4.27 que os arranjos do tipo $A-B-A$ apresentam valores médios de $\delta_{\max.}$ maiores do que os arranjos do tipo $D-B-D$. No caso $D-B-D$ os mesoiônicos estão ligados ao polieno pela região aniônica do anel e no caso $A-B-A$ pela região catiônica. Em outras palavras, a injeção da carga positiva do anel no polieno do tipo $A-B-A$ produz valores médios de $\delta_{\max.}$ bem maiores que a injeção da carga negativa no polieno do tipo $D-B-D$. Estes resultados são, portanto,

Tabela 4.27. Valores médios de $\delta_{\max.}$, em GM, obtidos das tabelas 4.21 a 4.26 para cada um dos grupos R ligados aos sistemas do tipo $D-B-D$ e $A-B-A$ com $n=2$.

R	Tipo	
	$D-B-D$	$A-B-A$
Ph-NH ₂	655	1464
Ph	702	1245
Ph-NO ₂	939	1072

Tabela 4.21. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} , obtidos para sistemas do tipo $D - B - D$ com $R=Ph-NH_2$ e $n=2$.

A	B	Z	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	δ_{max} (GM)
NCH ₃	NCH ₃	NCH ₃	772	871	1452
NCH ₃	NCH ₃	C(CN) ₂	700	774	790
NCH ₃	NCH ₃	O	593	741	609
NCH ₃	NCH ₃	S	650	755	335
NCH ₃	O	NCH ₃	650	776	1252
NCH ₃	O	C(CN) ₂	782	879	1239
NCH ₃	O	O	707	854	829
NCH ₃	O	S	717	1097	341
NCH ₃	S	NCH ₃	729	857	1336
NCH ₃	S	C(CN) ₂	712	795	1224
NCH ₃	S	O	666	770	618
NCH ₃	S	S	684	848	78
O	NCH ₃	NCH ₃	639	777	969
O	NCH ₃	C(CN) ₂	718	865	915
O	NCH ₃	O	788	890	711
O	NCH ₃	S	732	1119	361
O	O	NCH ₃	749	878	1328
O	O	C(CN) ₂	648	774	1216
O	O	O	793	1169	538
O	O	S	726	1117	438
O	S	NCH ₃	750	874	456
O	S	C(CN) ₂	817	962	422
O	S	O	829	1241	361
O	S	S	797	1216	324
S	NCH ₃	NCH ₃	1060	1576	524
S	NCH ₃	C(CN) ₂	1192	1710	431
S	NCH ₃	O	888	1444	160
S	NCH ₃	S	1016	1735	69
S	O	NCH ₃	1166	1624	1239
S	O	C(CN) ₂	1259	1717	849
S	O	O	1057	1615	386
S	O	S	1300	2001	277
S	S	NCH ₃	1195	1738	612
S	S	C(CN) ₂	1190	1730	564
S	S	O	1194	1960	221
S	S	S	1162	2052	99

Tabela 4.22. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} , obtidos para sistemas do tipo $D - B - D$ com $R=Ph$ e $n=2$.

A	B	Z	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	δ_{max} (GM)
NCH ₃	NCH ₃	NCH ₃	776	882	1580
NCH ₃	NCH ₃	C(CN) ₂	654	760	278
NCH ₃	NCH ₃	O	704	780	898
NCH ₃	NCH ₃	S	598	748	612
NCH ₃	O	NCH ₃	778	886	1586
NCH ₃	O	C(CN) ₂	705	862	810
NCH ₃	O	O	725	1086	583
NCH ₃	O	S	650	782	1143
NCH ₃	S	NCH ₃	727	863	1324
NCH ₃	S	C(CN) ₂	678	851	115
NCH ₃	S	O	708	797	1361
NCH ₃	S	S	666	775	611
O	NCH ₃	NCH ₃	785	898	1011
O	NCH ₃	C(CN) ₂	715	872	905
O	NCH ₃	O	725	1106	366
O	NCH ₃	S	636	782	878
O	O	NCH ₃	782	898	776
O	O	C(CN) ₂	744	891	1292
O	O	O	715	1097	448
O	O	S	645	781	1068
O	S	NCH ₃	806	945	719
O	S	C(CN) ₂	787	957	653
O	S	O	774	1177	326
O	S	S	730	870	640
S	NCH ₃	NCH ₃	1184	1685	442
S	NCH ₃	C(CN) ₂	1016	1734	65
S	NCH ₃	O	1048	1550	539
S	NCH ₃	S	843	1397	107
S	O	NCH ₃	1207	1653	896
S	O	C(CN) ₂	1251	1919	215
S	O	O	1113	1558	1189
S	O	S	1039	1569	367
S	S	NCH ₃	1154	1682	588
S	S	C(CN) ₂	1092	1935	84
S	S	O	1145	1675	599
S	S	S	1145	1873	210

Tabela 4.23. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} , obtidos para sistemas do tipo $D - B - D$ com $R=Ph-NO_2$ e $n=2$.

A	B	Z	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	δ_{max} (GM)
NCH ₃	NCH ₃	NCH ₃	855	968	843
NCH ₃	NCH ₃	C(CN) ₂	703	890	533
NCH ₃	NCH ₃	O	783	1174	784
NCH ₃	NCH ₃	S	673	820	1116
NCH ₃	O	NCH ₃	853	970	912
NCH ₃	O	C(CN) ₂	760	918	1130
NCH ₃	O	O	792	1143	1200
NCH ₃	O	S	709	842	1563
NCH ₃	S	NCH ₃	780	919	1851
NCH ₃	S	C(CN) ₂	707	887	220
NCH ₃	S	O	769	1180	438
NCH ₃	S	S	714	832	1166
O	NCH ₃	NCH ₃	879	1248	841
O	NCH ₃	C(CN) ₂	781	941	1144
O	NCH ₃	O	782	1148	1219
O	NCH ₃	S	694	841	1195
O	O	NCH ₃	858	1212	1133
O	O	C(CN) ₂	809	969	1446
O	O	O	765	1134	1431
O	O	S	704	843	1262
O	S	NCH ₃	848	1019	824
O	S	C(CN) ₂	823	1020	798
O	S	O	795	1162	959
O	S	S	768	923	738
S	NCH ₃	NCH ₃	1276	1706	844
S	NCH ₃	C(CN) ₂	1076	1796	91
S	NCH ₃	O	1116	1569	1057
S	NCH ₃	S	968	1500	280
S	O	NCH ₃	1249	1669	1371
S	O	C(CN) ₂	1269	1888	247
S	O	O	1146	1562	1881
S	O	S	1099	1567	668
S	S	NCH ₃	1214	1699	970
S	S	C(CN) ₂	1065	1831	82
S	S	O	1185	1663	999
S	S	S	1159	1783	580

Tabela 4.24. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} . obtidos para sistemas do tipo A – B – A com R=Ph-NH₂ e n=2.

A	B	Z	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	δ_{max} . (GM)
NCH ₃	NCH ₃	NCH ₃	830	952	1352
NCH ₃	NCH ₃	C(CN) ₂	813	1211	372
NCH ₃	NCH ₃	O	734	863	1663
NCH ₃	NCH ₃	S	712	822	1281
NCH ₃	O	NCH ₃	857	1114	1284
NCH ₃	O	C(CN) ₂	879	1211	865
NCH ₃	O	O	779	1049	1289
NCH ₃	O	S	778	1112	785
NCH ₃	S	NCH ₃	862	1005	3394
NCH ₃	S	C(CN) ₂	965	1167	907
NCH ₃	S	O	817	943	2650
NCH ₃	S	S	876	1149	1015
O	NCH ₃	NCH ₃	885	1186	1267
O	NCH ₃	C(CN) ₂	907	1273	1090
O	NCH ₃	O	803	1110	1062
O	NCH ₃	S	791	1147	772
O	O	NCH ₃	876	1151	2128
O	O	C(CN) ₂	902	1236	1568
O	O	O	772	1073	1933
O	O	S	789	1141	1181
O	S	NCH ₃	893	1099	2876
O	S	C(CN) ₂	942	1151	3356
O	S	O	873	1114	1819
O	S	S	948	1237	1906
S	NCH ₃	NCH ₃	1136	1568	552
S	NCH ₃	C(CN) ₂	1215	1784	344
S	NCH ₃	O	1177	1541	1474
S	NCH ₃	S	1128	1576	894
S	O	NCH ₃	1215	1588	1271
S	O	C(CN) ₂	1322	1782	822
S	O	O	1161	1505	2707
S	O	S	1194	1596	1457
S	S	NCH ₃	1185	1560	1421
S	S	C(CN) ₂	1326	1743	962
S	S	O	1219	1561	1887
S	S	S	1373	1761	1096

Tabela 4.25. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} . obtidos para sistemas do tipo $A - B - A$ com $R=Ph$ e $n=2$.

A	B	Z	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	δ_{max} . (GM)
NCH ₃	NCH ₃	NCH ₃	817	940	1419
NCH ₃	NCH ₃	C(CN) ₂	816	1225	355
NCH ₃	NCH ₃	O	713	846	1547
NCH ₃	NCH ₃	S	694	809	1234
NCH ₃	O	NCH ₃	844	1114	1056
NCH ₃	O	C(CN) ₂	889	1233	843
NCH ₃	O	O	759	1036	994
NCH ₃	O	S	761	1106	618
NCH ₃	S	NCH ₃	852	996	3233
NCH ₃	S	C(CN) ₂	960	1167	982
NCH ₃	S	O	798	924	2722
NCH ₃	S	S	830	1107	750
O	NCH ₃	NCH ₃	859	1182	947
O	NCH ₃	C(CN) ₂	887	1275	890
O	NCH ₃	O	768	1087	751
O	NCH ₃	S	758	1132	553
O	O	NCH ₃	846	1137	1599
O	O	C(CN) ₂	880	1234	1204
O	O	O	737	1046	1346
O	O	S	757	1126	808
O	S	NCH ₃	864	1076	2448
O	S	C(CN) ₂	980	1201	2878
O	S	O	830	1079	1280
O	S	S	899	1197	1454
S	NCH ₃	NCH ₃	1132	1601	439
S	NCH ₃	C(CN) ₂	1220	1803	328
S	NCH ₃	O	1126	1520	1069
S	NCH ₃	S	1080	1574	627
S	O	NCH ₃	1206	1593	1131
S	O	C(CN) ₂	1324	1795	807
S	O	O	1113	1464	2015
S	O	S	1156	1589	1172
S	S	NCH ₃	1165	1534	1446
S	S	C(CN) ₂	1320	1741	1048
S	S	O	1175	1512	1606
S	S	S	1325	1723	1211

Tabela 4.26. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} . obtidos para sistemas do tipo $A - B - A$ com $R=Ph-NO_2$ e $n=2$.

A	B	Z	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	δ_{max} . (GM)
NCH ₃	NCH ₃	NCH ₃	802	935	1968
NCH ₃	NCH ₃	C(CN) ₂	789	904	458
NCH ₃	NCH ₃	O	703	838	1746
NCH ₃	NCH ₃	S	678	819	846
NCH ₃	O	NCH ₃	869	1165	828
NCH ₃	O	C(CN) ₂	871	1220	726
NCH ₃	O	O	766	1064	831
NCH ₃	O	S	758	1125	508
NCH ₃	S	NCH ₃	869	998	2851
NCH ₃	S	C(CN) ₂	951	1172	992
NCH ₃	S	O	802	912	2381
NCH ₃	S	S	825	1111	706
O	NCH ₃	NCH ₃	879	1244	700
O	NCH ₃	C(CN) ₂	891	1319	665
O	NCH ₃	O	768	1113	574
O	NCH ₃	S	749	1150	421
O	O	NCH ₃	867	1186	1239
O	O	C(CN) ₂	896	1278	1024
O	O	O	733	1062	1053
O	O	S	747	1142	620
O	S	NCH ₃	893	1119	1942
O	S	C(CN) ₂	976	1210	2556
O	S	O	831	1097	1055
O	S	S	886	1203	1214
S	NCH ₃	NCH ₃	1230	1789	361
S	NCH ₃	C(CN) ₂	1277	1952	253
S	NCH ₃	O	1133	1577	907
S	NCH ₃	S	1054	1615	419
S	O	NCH ₃	1310	1720	867
S	O	C(CN) ₂	1354	1852	748
S	O	O	1140	1509	1799
S	O	S	1043	1512	530
S	S	NCH ₃	1201	1546	1297
S	S	C(CN) ₂	1334	1749	950
S	S	O	1212	1558	1319
S	S	S	1346	1779	1228

consistentes com a proposta de Fujita e colaboradores^{55, 56}. No caso do arranjo $D-B-D$ a ligação do grupo aceitador *p*-nitrofenil na região catiônica do anel foi a que produziu o maior valor médio de δ_{\max} . O grupo doador *p*-aminofenil ligado à região aniônica do anel foi a combinação que resultou no maior valor médio de δ_{\max} para sistemas do tipo $A-B-A$. Estas duas conexões respeitam a polarização natural dos anéis mesoiônicos.

4.2.3- Efeito do Anel Mesoiônico

Agora nos perguntamos: qual é o anel mesoiônico (A,B,Z) que apresenta os melhores resultados para δ_{\max} em uma molécula com um arranjo quadrupolar? Para responder a esta questão faremos uso dos mesmos dados da seção anterior (tabelas 4.21 a 4.26).

Na tabela 4.28 temos os valores médios de δ_{\max} obtidos quando fixamos o grupo exocíclico Z e variamos os substituintes A e B do anel mesoiônico para estruturas do tipo $D-B-D$ e $A-B-A$.

Podemos observar na tabela 4.28 que, tanto no caso do arranjo do tipo $D-B-D$ quanto do arranjo $A-B-A$, os mesoiônicos do tipo tiolato e metilida são os que apresentam os menores valores médios de δ_{\max} . No caso do

Tabela 4.28. Valores médios de δ_{\max} , em GM, obtidos das tabelas 4.21 a 4.26 quando fixamos o grupamento exocíclico Z e variamos os substituintes A e B do anel para sistemas do tipo $D-B-D$ e $A-B-A$ com $n=2$.

Tipo $D-B-D$				
Substituinte R	Grupo Z			
	O	S	NCH ₃	C(CN) ₂
Ph-NH ₂	650	654	831	484
Ph	701	626	991	491
Ph-NO ₂	1108	952	1065	632
Tipo $A-B-A$				
Substituinte R	Grupo Z			
	O	S	NCH ₃	C(CN) ₂
Ph-NH ₂	1831	1154	1727	1143
Ph	1481	936	1524	1037
Ph-NO ₂	1296	721	1339	930

arranjo $D-B-D$, os anéis do tipo metilida apresentam valores médios de δ_{\max} menores do que os tiolatos. No caso do arranjo $A-B-A$, as metilidas apresentam, em dois casos, valores médios de δ_{\max} mais favoráveis do que os tiolatos. Em diversos casos, os anéis do tipo amideto apresentam médias de δ_{\max} maiores do que os olatos. As diferenças entre olatos e amidetos são maiores para o arranjo do tipo $D-B-D$. Restringindo a nossa análise apenas para os melhores substituintes R (Ph-NO₂ para o arranjo $D-B-D$ e Ph-NH₂ para $A-B-A$), podemos observar que os compostos olatos são os que apresentam os melhores valores médios de δ_{\max} seguidos não muito de longe pelos amidetos. Este resultado é similar ao obtido para os arranjos dipolares.

Na tabela 4.29 temos os valores médios de δ_{\max} obtidos quando fixamos o substituinte A e variamos B e Z e nas tabelas 4.30 os resultados para B fixo e A e Z variáveis.

Observando-se a tabela 4.29 podemos notar que a substituição de A por enxofre é a que resulta nos menores valores médios de δ_{\max} para todos os arranjos quadrupolares considerados. Em diversos casos, a presença do grupo NCH₃ na posição A resulta em valores médios de δ_{\max} maiores do que quando temos oxigênio nesta posição. Entretanto, ao restringirmos a análise para os

Tabela 4.29. Valores médios de δ_{\max} , em GM, obtidos das tabelas 4.21 a 4.26 quando fixamos o substituinte A e variamos os grupos B e Z para sistemas do tipo $D-B-D$ e $A-B-A$ com $n=2$.

Tipo $D-B-D$			
Substituinte R	Substituinte A		
	NCH ₃	O	S
Ph-NH ₂	842	670	453
Ph	908	757	442
Ph-NO ₂	980	1082	756
Tipo $A-B-A$			
Substituinte R	Substituinte A		
	NCH ₃	O	S
Ph-NH ₂	1405	1746	1241
Ph	1313	1346	1075
Ph-NO ₂	1237	1089	890

melhores substituintes R de cada tipo de arranjo, a substituição de A por oxigênio é mais favorável do que a substituição por NCH₃.

Na tabela 4.30, podemos observar que existe uma diferença muito acentuada entre os arranjos *D-B-D* e *A-B-A* para as substituições na posição B do anel mesoiônico. No caso do arranjo *D-B-D* a substituição de B por oxigênio é bem mais promissora do que a substituição por enxofre ou NCH₃. A situação é diferente no caso do arranjo *A-B-A*. Neste caso a substituição de B por enxofre é consideravelmente mais promissora do que a substituição por oxigênio ou NCH₃.

Baseando nos resultados das tabelas 4.27 a 4.30, poder-se-ia propor que as melhores moléculas quadrupolares seriam do tipo olato ou amideto. No caso do arranjo *D-B-D* o substituinte R seria um aceitador de elétrons e no caso *A-B-A* um doador de elétrons. No caso do arranjo *D-B-D*, o anel não conteria enxofre nas posições A e B do anel e no caso do arranjo *A-B-A* o anel seria do tipo oxotiólíio com enxofre na posição B do anel mesoiônico.

Nas figuras 4.9 e 4.10 temos os gráficos de $\delta_{\max.}$ versus ΔE para as moléculas com arranjos *A-B-A* e *D-B-D*, respectivamente. Nestas figuras temos marcadas as moléculas (Q4) e (Q5) consideradas as mais promissoras para síntese. Podemos observar que ambas as moléculas são do tipo

Tabela 4.30. Valores médios de $\delta_{\max.}$, em GM, obtidos das tabelas 4.21 a 4.26 quando fixamos o substituinte B e variamos os grupos A e Z para sistemas do tipo *D-B-D* e *A-B-A* com n=2.

Tipo <i>D-B-D</i>			
Substituinte R	Substituinte B		
	NCH ₃	O	S
Ph-NH ₂	611	828	526
Ph	640	864	602
Ph-NO ₂	829	1187	802
Tipo <i>A-B-A</i>			
Substituinte R	Substituinte B		
	NCH ₃	O	S
Ph-NH ₂	1010	1441	1941
Ph	847	1133	1755
Ph-NO ₂	776	898	1541

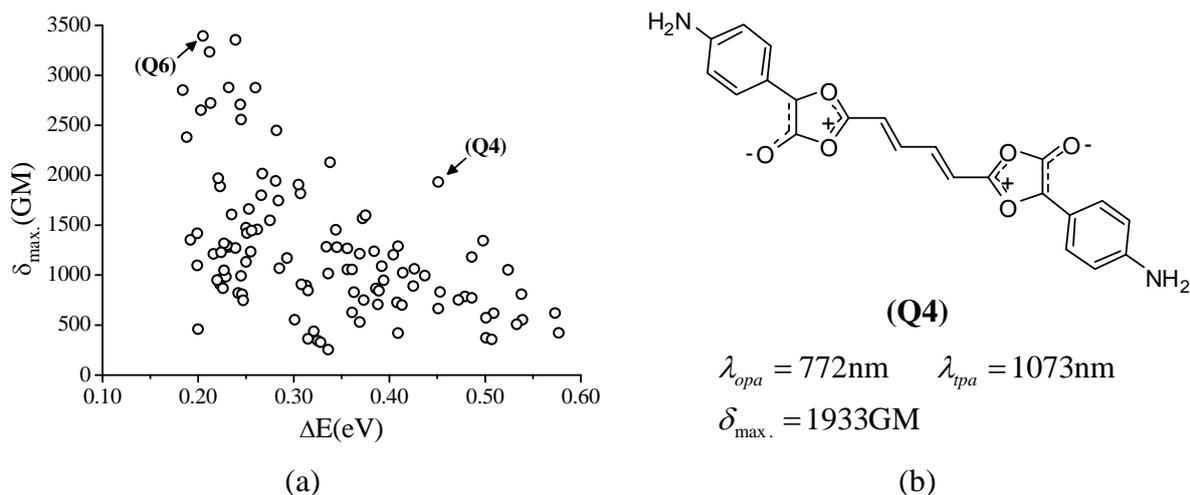


Figura 4.9. a) Gráfico do valor calculado da seção de choque δ_{\max} versus a distância calculada ΔE entre os picos de absorção de um e dois fótons para as moléculas com o arranjo quadrupolar $A - B - A$. b) Molécula mais promissora para síntese escolhida a partir do gráfico da parte (a).

1,3-dioxólio-4-olato (O,O,O) que possuem os melhores substituintes R (Ph-NO₂ para o arranjo $D - B - D$ e Ph-NH₂ para $A - B - A$).

Nas figuras 4.9 e 4.10 também temos marcadas as moléculas (Q6) e (Q7) que são as que efetivamente possuem os maiores valores de δ_{\max} de cada gráfico. Na figura 4.11 temos as estruturas destas moléculas. A molécula (Q6) é do tipo 1,3-tiazólio-5-amideto (NCH₃,S,NCH₃) e a molécula (Q7) do tipo 1,3-oxotiólio-5-olato (S,O,O). A molécula (Q6) possui um ΔE de apenas 0,205eV

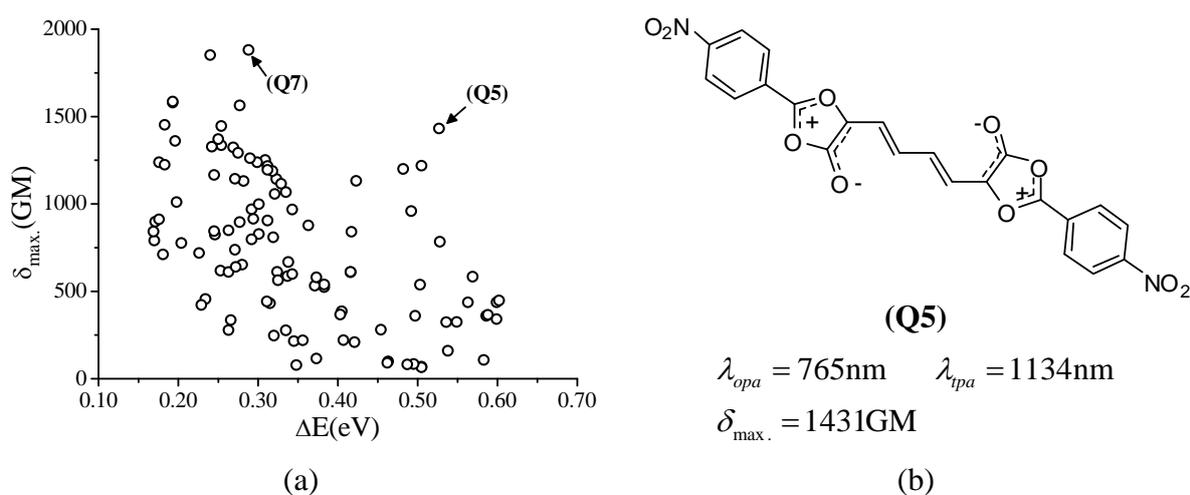


Figura 4.10. a) Gráfico do valor calculado da seção de choque δ_{\max} versus a distância calculada ΔE entre os picos de absorção de um e dois fótons para as moléculas com o arranjo quadrupolar $D - B - D$. b) Molécula mais promissora para síntese escolhida a partir do gráfico da parte (a).

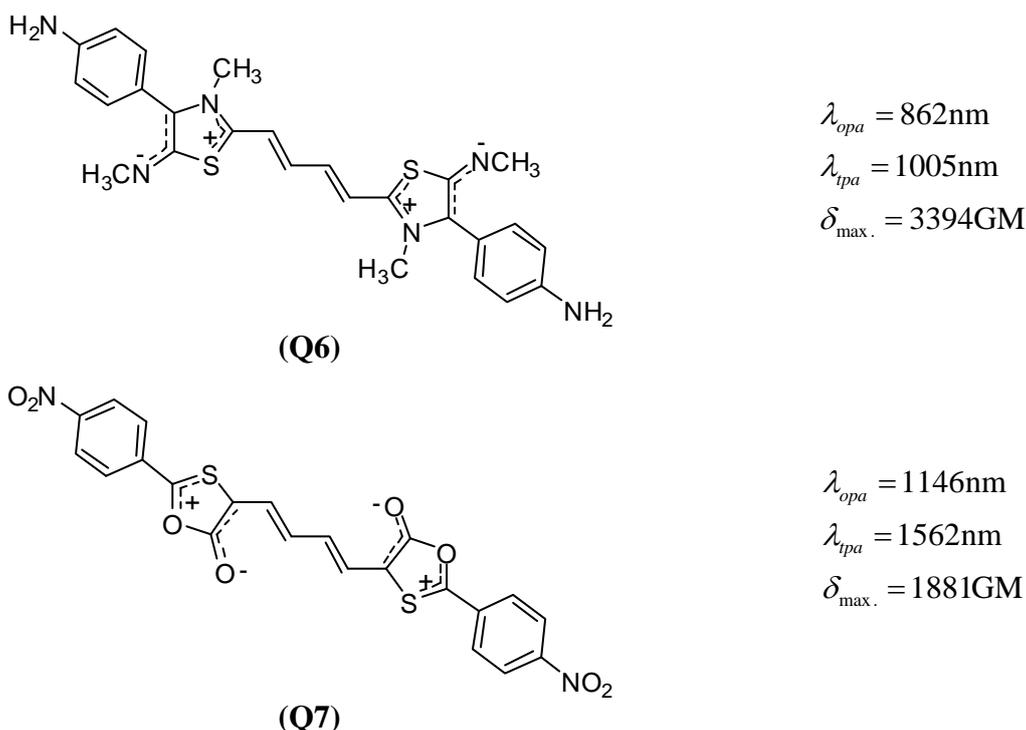


Figura 4.11. Moléculas marcadas nas figuras 4.9 e 4.10 que possuem os mais elevados valores de $\delta_{max.}$ e valores pequenos de ΔE .

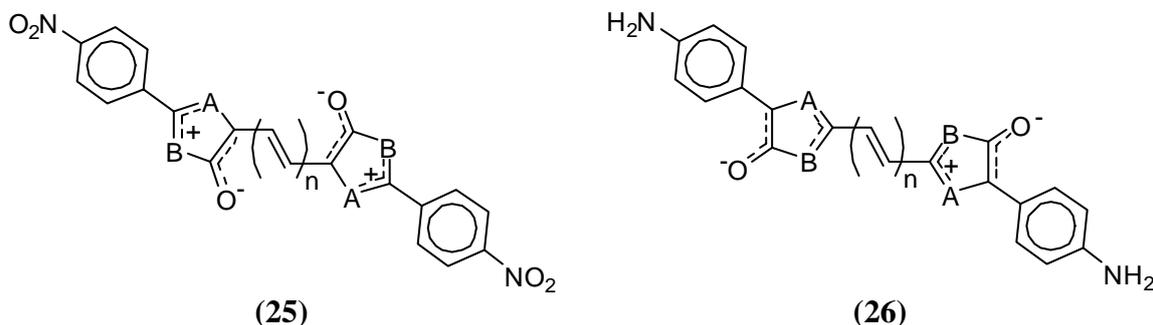
e (Q7) um ΔE igual a 0,288eV. Os resultados nas figuras 4.9 e 4.10 mostram o quão inapropriado seria escolher as moléculas mais promissoras para síntese baseando-se apenas nos valores de $\delta_{max.}$ e ignorando-se ΔE .

4.2.4- Efeito do Comprimento da Cadeia Poliênica

Já foi observado tanto experimental quanto computacionalmente que, quando o comprimento da cadeia poliênica de um composto quadrupolar linear aumenta, o valor da sua seção de choque também aumenta (veja figura 3.4a). Utilizando pontes de butadieno ($n=2$) nós chegamos a obter moléculas com valores calculados de $\delta_{max.}$ de quase 2000GM e este é um bom resultado. Havia, portanto, a expectativa de obterem-se valores de $\delta_{max.}$ ainda maiores ao alongarmos a cadeia poliênica de compostos com as estruturas (23) e (24).

Baseando-se nos resultados das duas seções anteriores, nós escolhemos realizar este último estudo combinatório apenas com os melhores substituintes R para cada arranjo (Ph-NO₂ para D-B-D e Ph-NH₂ para A-B-A) e

apenas para os compostos olatos. Ou seja, nós decidimos estudar apenas as estruturas (25) e (26) com n variável. Nós variamos o valor de n entre 1 e 5.



Na tabela 4.31 estão os valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} para os compostos do tipo (25) e na tabela 4.32 para os compostos do tipo (26) em função do comprimento da cadeia poliênica n . Nas figuras 4.12 e 4.13 temos os gráficos de δ_{max} em função de n para os compostos do tipo (25) e (26), respectivamente.

Podemos observar nas figuras 4.12 e 4.13 que, contrário às nossas expectativas, os valores de δ_{max} nem sempre aumentam com o comprimento da cadeia poliênica. Para os anéis mesoiônicos que não possuem enxofre na posição A do anel, os gráficos de δ_{max} em função de n apresentam, em termos gerais, um comportamento crescente nem sempre monotônico. Para os anéis mesoiônicos que possuem enxofre na posição A do anel, podemos observar uma diminuição do valor de δ_{max} com o aumento de n . Em geral, a diminuição do valor de δ_{max} para estas moléculas não é monotônica, com os valores máximos localizados em $n=2$. Para entender a origem destes resultados, nós selecionamos duas séries de moléculas para realizarmos análises via aproximação de três níveis. Em uma das séries os valores de δ_{max} aumentam com n e na outra os valores diminuem.

Primeiramente é preciso dizer que, diferentemente das moléculas analisadas na seção 3.2, que possuem um único estado excitado que absorve dois fótons, os sistemas com as estruturas (25) e (26) possuem dois estados

Tabela 4.31. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} . obtidos para estruturas do tipo (25) com comprimento da cadeia poliênica (n) variável.

Sistema	n	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	δ_{max} . (GM)
(NCH ₃ ,NCH ₃ ,O)	1	811	1176	900
	2	783	1174	784
	3	748	856	1480
	4	728	850	1835
	5	712	846	1542
(NCH ₃ ,O,O)	1	814	1141	1320
	2	792	1143	1200
	3	764	862	2902
	4	741	846	6012
	5	724	829	7139
(NCH ₃ ,S,O)	1	787	1180	458
	2	769	1180	438
	3	736	834	3132
	4	721	817	3926
	5	709	805	3908
(O,NCH ₃ ,O)	1	809	1161	1213
	2	782	1148	1219
	3	754	859	2676
	4	731	845	5567
	5	714	830	6710
(O,O,O)	1	784	1141	1353
	2	765	1134	1431
	3	741	848	2198
	4	720	839	5339
	5	704	826	6791
(O,S,O)	1	816	1197	847
	2	795	1162	959
	3	769	901	3589
	4	747	877	5749
	5	730	853	6762
(S,NCH ₃ ,O)	1	1097	1547	1064
	2	1116	1569	1057
	3	1070	1583	694
	4	1023	1619	408
	5	987	1656	270
(S,O,O)	1	1073	1567	1152
	2	1146	1562	1881
	3	1117	1535	1593
	4	1065	1562	785
	5	1020	1607	423
(S,S,O)	1	1124	1785	424
	2	1185	1663	999
	3	1156	1621	717
	4	1104	1650	319
	5	1059	1695	168

Tabela 4.32. Valores calculados de λ_{opa} , λ_{tpa} e δ_{max} . obtidos para estruturas do tipo (26) com comprimento da cadeia poliênica (n) variável.

Sistema	n	λ_{opa} (nm)	λ_{tpa} (nm)	δ_{max} . (GM)
(NCH ₃ ,NCH ₃ ,O)	1	745	1012	563
	2	734	863	1663
	3	717	849	2873
	4	700	837	3477
	5	697	829	3912
(NCH ₃ ,O,O)	1	793	1005	1720
	2	779	1049	1289
	3	755	875	3374
	4	732	857	5434
	5	714	837	6519
(NCH ₃ ,S,O)	1	841	1002	1704
	2	817	943	2650
	3	787	905	5195
	4	761	870	6590
	5	741	843	7115
(O,NCH ₃ ,O)	1	816	1071	1312
	2	803	1110	1062
	3	777	894	1806
	4	752	878	3564
	5	732	859	4429
(O,O,O)	1	780	1029	2082
	2	772	1073	1933
	3	748	1104	1353
	4	724	859	3869
	5	705	845	5191
(O,S,O)	1	888	1107	1797
	2	873	1114	1819
	3	837	974	2723
	4	803	932	4861
	5	777	895	5832
(S,NCH ₃ ,O)	1	1164	1554	1102
	2	1177	1541	1474
	3	1124	1574	821
	4	1067	1631	429
	5	1024	1683	273
(S,O,O)	1	1100	1535	1229
	2	1161	1505	2707
	3	1125	1501	2038
	4	1068	1555	914
	5	1023	1614	495
(S,S,O)	1	1125	1613	698
	2	1219	1561	1887
	3	1190	1536	708
	4	1126	1602	212
	5	1073	1667	127

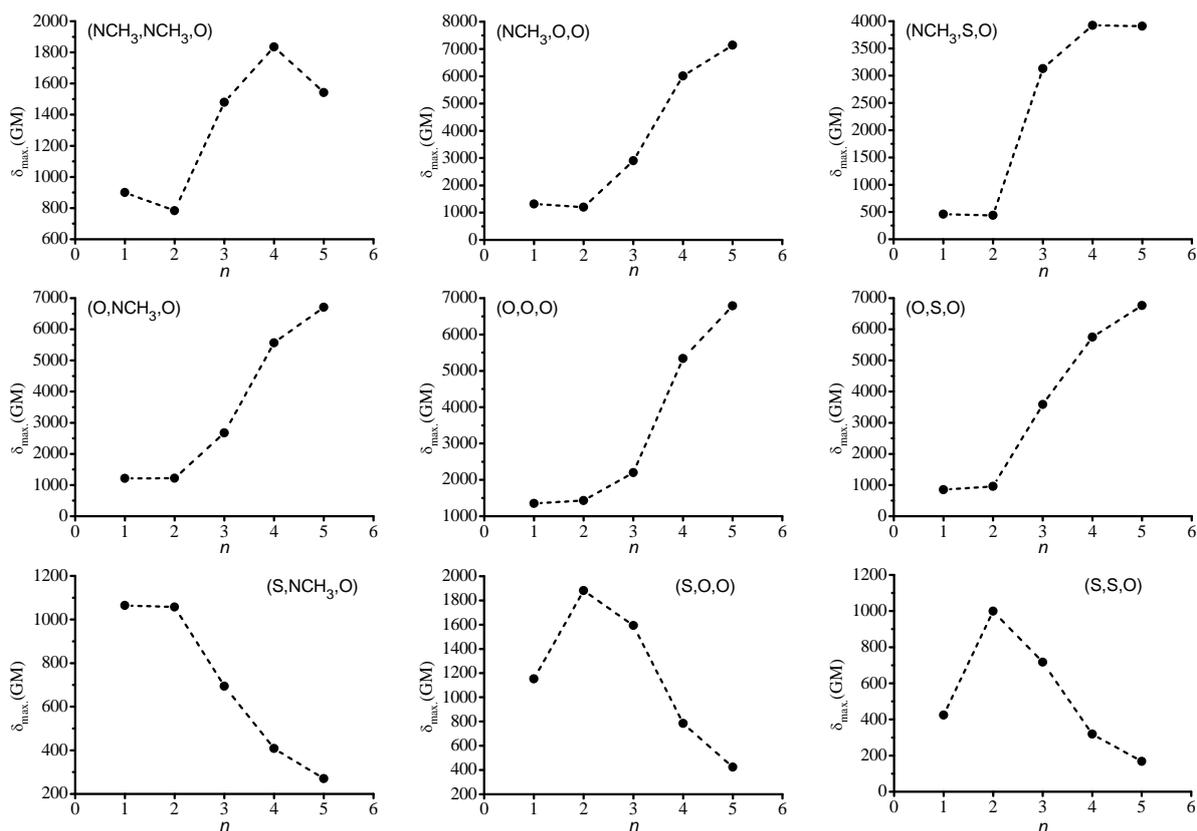


Figura 4.12. Gráficos de δ_{\max} em função do comprimento da cadeia poliênica (n) para os sistemas com o arranjo quadrupolar (25).

excitados, chamados de p e p' nas tabelas a seguir, que absorvem dois fótons. A existência destes dois estados excitados é responsável pelo comportamento observado nas figuras 4.12 e 4.13. Nestas tabelas o estado que absorve um fóton é chamado de o .

Na tabela 4.33 temos os valores das energias dos estados excitados (E_{of} , E_{pf} e $E_{p'f}$) e os dipolos de transição (μ_{fo} , μ_{op} e $\mu_{op'}$) para os sistemas contendo o anel mesoiônico 1,3-tiazólio-5-olato ($\text{NCH}_3,\text{S},\text{O}$) com a estrutura (26). Na tabela 4.34 temos estes valores para os sistemas com o anel 1,3-tiazólio-4-olato ($\text{S},\text{NCH}_3,\text{O}$) com a estrutura (25). Nas tabelas também temos os valores de δ_{\max}^p e $\delta_{\max}^{p'}$ calculados pelo procedimento CIS para os estados excitados p e p' , respectivamente. As colunas δ_p^{3L} e $\delta_{p'}^{3L}$ são os valores obtidos da aproximação de três níveis (equação 11) e as colunas δ_p^{neg} e $\delta_{p'}^{neg}$ os valores da componente negativa da seção de choque (equação 15). As colunas

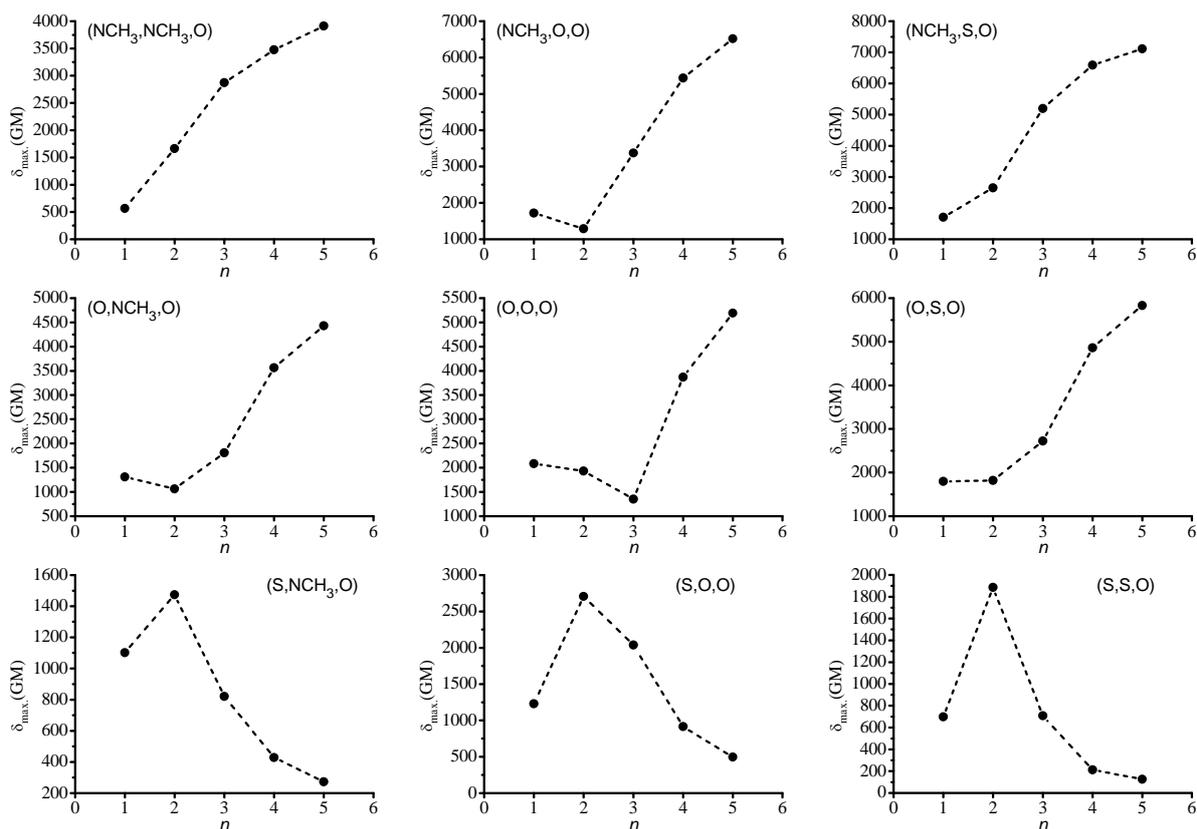


Figura 4.13. Gráficos de δ_{\max} em função do comprimento da cadeia poliênica (n) para os sistemas com o arranjo quadrupolar (26).

$\delta_p^{corr.}$ e $\delta_{p'}^{corr.}$ contêm os valores obtidos após a correção da aproximação de três níveis pela componente negativa da seção de choque.

Observando os valores de δ_{\max} na tabela 4.33 temos que, enquanto para $n=1$ o estado excitado que absorve dois fótons é o de energia mais baixa p , nas moléculas com cadeia poliênica mais longa o estado que possui a maior seção de choque para absorção de dois fótons é o de energia mais alta p' . Para $n=1$ o estado excitado p' encontra-se na região dominada pela componente negativa da seção de choque. Os valores de δ_{\max} na tabela 4.34 nos dizem que, independentemente do comprimento da cadeia poliênica n , o estado que absorve dois fótons é o de energia mais baixa p . Neste caso o estado excitado p' encontra-se na região dominada pela componente negativa da seção de choque.

Tabela 4.33. Análise via aproximação de três níveis para as moléculas com o anel 1,3-tiazólio-5-olato (NCH₃,S,O) com a estrutura (26). As energias dos estados excitados estão em eV, as normas dos dipolos de transição em Debye e as seções de choque para absorção de dois fótons em unidades de Göppert-Mayer. (1GM=10⁻⁵⁰ cm⁴s/fóton)

Energias e Dipolos de Transição								
<i>n</i>	E_{of}	E_{pf}	$E_{p'f}$	μ_{fo}	μ_{op}	$\mu_{op'}$	$2E_{of} - E_{pf}$	$2E_{of} - E_{p'f}$
1	1.471	2.490	2.651	17.34	12.87	6.66	0.452	0.291
2	1.514	2.355	2.656	18.19	8.05	14.90	0.673	0.372
3	1.572	2.223	2.761	18.90	6.52	17.04	0.921	0.383
4	1.627	2.125	2.870	19.60	6.05	17.68	1.129	0.384
5	1.671	2.055	2.967	20.29	5.85	17.67	1.287	0.375
Seções de Choque para Absorção de Dois Fótons								
<i>n</i>	$\delta_{\max.}^p$	$\delta_{\max.}^{p'}$	δ_p^{3L}	$\delta_{p'}^{3L}$	δ_p^{neg}	$\delta_{p'}^{neg}$	$\delta_p^{corr.}$	$\delta_{p'}^{corr.}$
1	1704	-----	4554	3335	-2077	-7189	2477	-3854
2	479	2650	791	11284	-626	-4912	165	6372
3	136	5195	267	16242	-216	-5712	51	10530
4	69	6590	150	20212	-108	-7070	42	13142
5	44	7115	108	24247	-72	-9223	36	15024

Podemos concluir observando-se as tabelas 4.33 e 4.34 que, quando o único estado excitado disponível para absorver dois fótons é o de energia mais baixa *p*, como é o caso quando o estado excitado de energia mais alta *p'* encontra-se muito próximo da região de dupla ressonância, a seção de choque para absorção de dois fótons diminui com o aumento da cadeia poliênica. Quando o estado excitado de energia mais alta *p'* está disponível para absorver

Tabela 4.34. Análise via aproximação de três níveis para as moléculas com o anel 1,3-tiazólio-4-olato (S,NCH₃, O) com a estrutura (25). As energias dos estados excitados estão em eV, as normas dos dipolos de transição em Debye e as seções de choque para absorção de dois fótons em unidades de Göppert-Mayer. (1GM=10⁻⁵⁰ cm⁴s/fóton)

Energias e Dipolos de Transição								
<i>n</i>	E_{of}	E_{pf}	$E_{p'f}$	μ_{fo}	μ_{op}	$\mu_{op'}$	$2E_{of} - E_{pf}$	$2E_{of} - E_{p'f}$
1	1.126	1.608	2.592	18.88	15.98	8.15	0.644	-0.340
2	1.016	1.585	2.429	17.90	16.49	10.99	0.447	-0.397
3	1.155	1.568	2.408	17.68	15.55	14.37	0.742	-0.098
4	1.208	1.532	2.469	17.69	14.35	15.89	0.884	-0.053
5	1.255	1.499	2.553	17.81	13.58	16.00	1.011	-0.043
Seções de Choque para Absorção de Dois Fótons								
<i>n</i>	$\delta_{\max.}^p$	$\delta_{\max.}^{p'}$	δ_p^{3L}	$\delta_{p'}^{3L}$	δ_p^{neg}	$\delta_{p'}^{neg}$	$\delta_p^{corr.}$	$\delta_{p'}^{corr.}$
1	1064	-----	1710	4146	-410	-5708	1300	-1562
2	1057	-----	3301	4365	-1028	-2646	2273	1719
3	694	-----	1017	117431	-185	-9499	832	107932
4	408	-----	583	516697	-95	-4172	488	512525
5	272	-----	387	826531	-58	-3083	329	823448

dois fótons, o valor da seção de choque aumenta quando a cadeia poliênica torna-se mais longa.

Podemos observar nas tabelas 4.33 e 4.34 que a diminuição da seção de choque para o estado excitado de energia mais baixa p é devida à diminuição do dipolo de transição μ_{op} e ao aumento do fator de dissintonia $2E_{of} - E_{pf}$. Entretanto, na tabela 4.34 temos que, para $n=2$, esta regra não é obedecida. Neste caso apenas, o valor do dipolo de transição μ_{op} é grande e o fator de dissintonia $2E_{of} - E_{pf}$ apresenta-se muito pequeno fazendo com que o valor de δ_p^{3L} seja muito elevado.

Na tabela 4.34 temos que os valores de $2E_{of} - E_{p'f}$ para n entre 3 e 5 são muito pequenos. A aproximação de três níveis nestes casos é, portanto, inapropriada e os valores gigantescos das seções de choque nesta tabela são incorretos. Na tabela 4.33 temos que, para n entre 2 e 5, o valor do fator de dissintonia do estado p' ($2E_{of} - E_{p'f}$) é essencialmente constante e o aumento do valor da seção de choque para absorção de dois fótons deste estado é devido ao aumento dos dipolos de transição μ_{fo} e $\mu_{op'}$. É importante salientar que, em nenhuma das 18 séries estudadas, encontramos uma situação em que todas as moléculas absorvem dois fótons apenas para o estado excitado p' .

Na seção 3.2 observamos que a aproximação de três níveis se mostrou apropriada para as moléculas do conjunto de validação e que as correções devidas à componente negativa da seção de choque foram relativamente pequenas. No caso de sistemas contendo anéis mesoiônicos, os resultados obtidos pela aproximação de três níveis (δ_p^{3L} e $\delta_{p'}^{3L}$) não são numericamente próximos dos calculados pelo procedimento CIS (δ_{\max}^p e $\delta_{\max}^{p'}$), as correções pela componente negativa da seção de choque (δ_p^{neg} e $\delta_{p'}^{neg}$) são muito importantes e, mesmo após estas correções, os valores de $\delta_p^{corr.}$ e $\delta_{p'}^{corr.}$ ainda não

são numericamente muito próximos dos valores CIS. Este resultado é devido aos valores pequenos de $2E_{of} - E_{pf}$ e $2E_{of} - E_{p'f}$ destas moléculas.

Mesmo que do ponto de vista quantitativo os valores de $\delta^{corr.}$ não sejam boas aproximações para $\delta_{max.}$, podemos observar na figura 4.14 que existe uma ótima correlação linear entre os valores de $\delta_{max.}$ e $\delta^{corr.}$. Na figura 4.14b o ponto para $n=2$ não foi levado em consideração para gerar a reta de regressão.

Na figura 4.15 temos os gráficos de $\delta_{max.}$ versus ΔE para as moléculas nas tabelas 4.31 (arranjo $D-B-D$ (**25**)) e 4.32 (arranjo $A-B-A$ (**26**)). Em cada gráfico temos marcadas duas moléculas ((**Q4**) e (**Q8**) em 4.15a e (**Q5**) e (**Q9**) em 4.15b). As moléculas (**Q4**) e (**Q5**) são as mesmas marcadas nos gráficos das figuras 4.9 e 4.10, respectivamente. Estas duas moléculas representam o melhor compromisso entre um valor elevado de $\delta_{max.}$ e um valor de ΔE que não seja muito pequeno. Podemos observar que, apesar destas duas moléculas possuírem um comprimento da cadeia poliênica de apenas $n=2$, estas moléculas são mais promissoras para síntese do que sistemas com cadeias poliênicas mais longas. Na figura 4.16 temos as estruturas das moléculas (**Q8**) e (**Q9**) que são similares às moléculas (**Q4**) e (**Q5**) apenas com uma cadeia

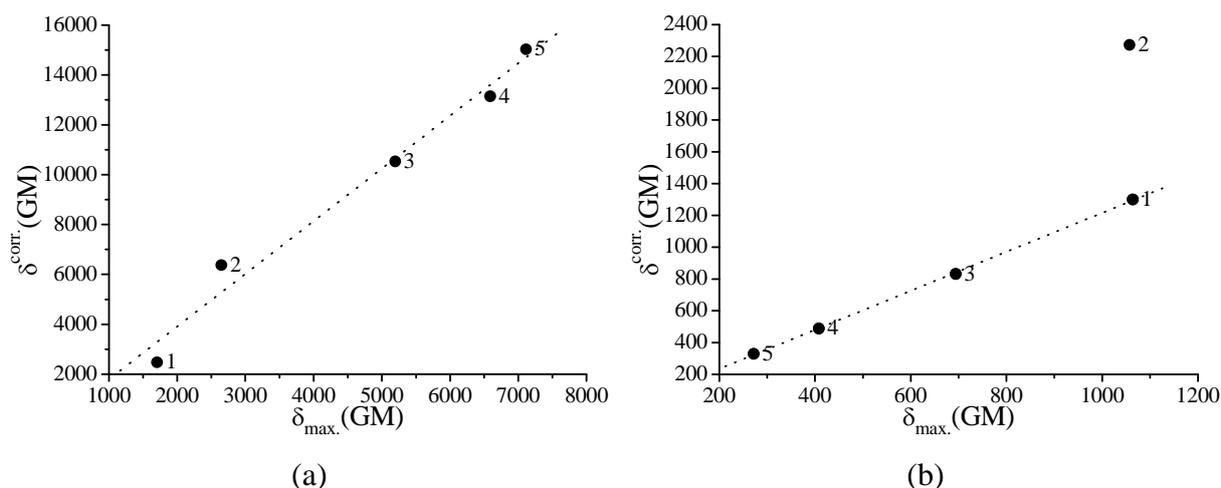


Figura 4.14. Comparação entre os valores de $\delta_{max.}$ e $\delta^{corr.}$ para (a) moléculas com o anel 1,3-tiazólio-5-olato (NCH_3, S, O) com a estrutura (**26**) (tabela 4.33) e (b) moléculas com o anel 1,3-tiazólio-4-olato (S, NCH_3, O) com a estrutura (**25**) (tabela 4.34). Os valores ao lado de cada ponto representam o comprimento da cadeia poliênica n . A reta de regressão na figura (b) foi obtida desconsiderando-se o ponto $n=2$.

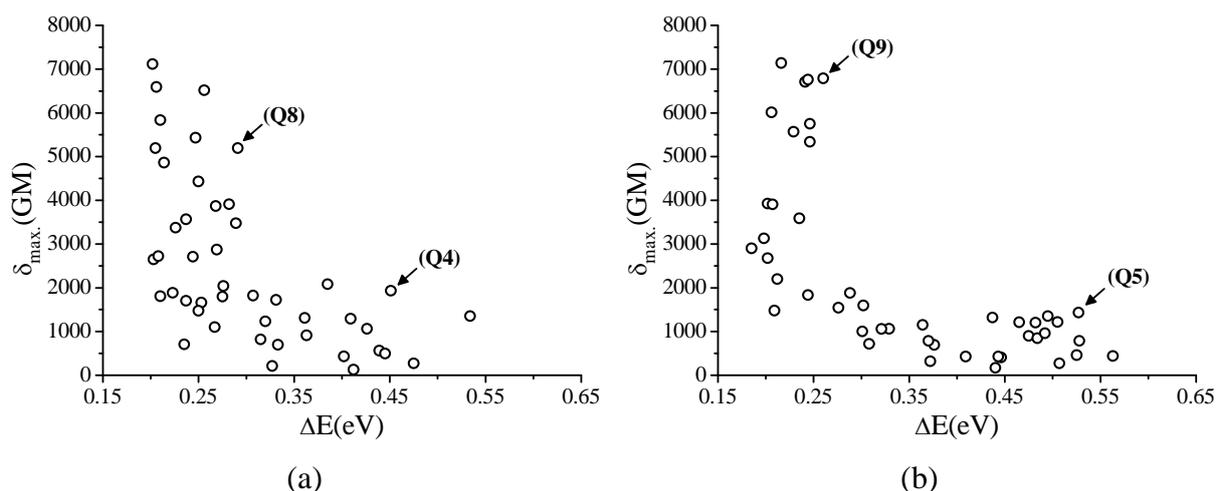


Figura 4.15. Gráfico do valor calculado da seção de choque δ_{\max} versus a distância calculada ΔE entre os picos de absorção de um e dois fótons para as moléculas com arranjo quadrupolar com comprimento da cadeia poliênica n variável. a) arranjo $A-B-A$ e b) arranjo $D-B-D$.

poliênica mais longa ($n=5$). A molécula **(Q8)** possui um ΔE de apenas 0,291eV e **(Q9)** um ΔE igual a 0,260eV.

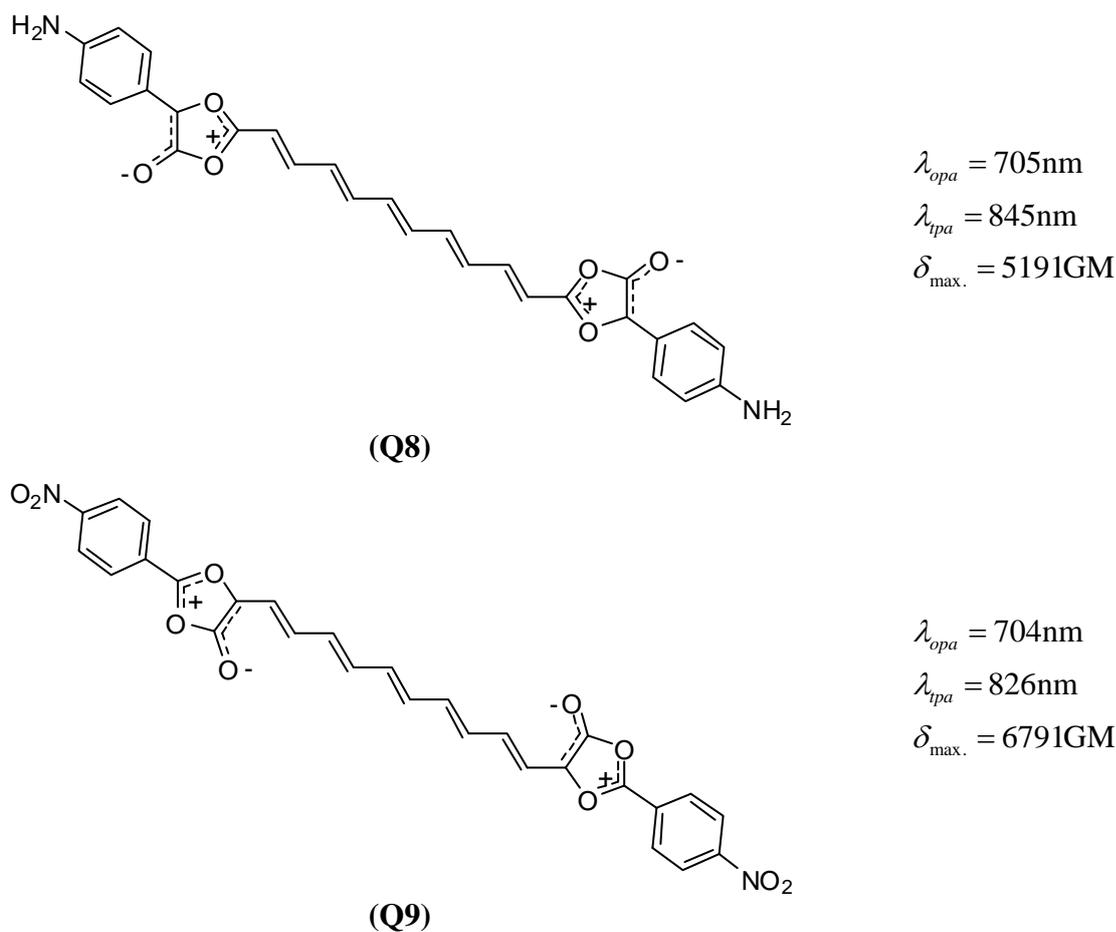


Figura 4.16. Moléculas marcadas na figura 4.15 que não são interessantes para síntese devido a valores pequenos de ΔE .

Conclusões

Neste trabalho descrevemos um procedimento computacional que nos permite calcular os parâmetros para o processo de absorção de dois fótons. Este procedimento é baseado em uma versão truncada, $\gamma_{ijkl}^{\text{TP}}$, da componente da hiperpolarizabilidade que contribui para absorção de dois fótons, juntamente com uma expressão simplificada, porém exata, para a componente negativa da hiperpolarizabilidade, γ_{ijkl}^{N} .

Nós demonstramos, através de simulações numéricas, que a equação truncada produz resultados da seção de choque para absorção de dois fótons, $\delta(\omega)$, que são praticamente iguais aos obtidos utilizando-se a equação não-truncada longe da condição de dupla ressonância. Neste processo também descrevemos algumas propriedades das equações de soma sobre estados. Como exemplo temos que a seção de choque máxima para absorção de dois fótons em um sistema dipolar de dois níveis, $\delta_{\text{max}}^{\text{D}}$, é praticamente independente da energia de excitação. Nós também temos que a parte imaginária da segunda hiperpolarizabilidade de um sistema quadrupolar de três níveis, $\text{Im}\gamma_{xxxx}^{\text{Q}}$, possui um formato que só depende da distância entre os picos de absorção de um e dois fótons.

Para obter os valores das energias e dipolos de transição, necessários para calcularmos $\delta(\omega)$, nós realizamos cálculos de interação de configuração (CI) com o Hamiltoniano semi-empírico INDO/S. Antes dos cálculos CI nós

otimizamos as geometrias das moléculas com o método semi-empírico AM1. Nós validamos o nosso procedimento computacional e mostramos que, incluindo apenas excitações simples no CI, somos capazes de obter valores de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{max.}$ apropriados para a realização de estudos de modelagem molecular de sistemas para aplicações envolvendo absorção de dois fótons. É particularmente importante o fato de sermos capazes de ordenar compostos em função de valores crescentes de $\delta_{max.}$.

Neste trabalho também aplicamos uma abordagem combinatória para obter os valores de λ_{opa} , λ_{tpa} e $\delta_{max.}$ para compostos orgânicos contendo tanto arranjos dipolares quanto quadrupolares de anéis mesoiônicos. Nós observamos que, no caso destes compostos, é importante prestarmos atenção à distância entre os picos de absorção de um e dois fótons na hora de escolher os compostos mais promissores para síntese.

Nos estudos com arranjos dipolares pudemos observar que:

(i) a ligação de grupos aromáticos ao anel mesoiônico através de nitrogênios diminui o valor de $\delta_{max.}$;

(ii) a ligação de grupos aromáticos ao carbono da região catiônica do anel mesoiônico produz valores de $\delta_{max.}$ maiores do que a ligação ao carbono da região aniônica;

(iii) os compostos olatos e amidetos são os que possuem os maiores valores médios de $\delta_{max.}$;

(iv) a adição de enxofre ao anel mesoiônico resulta, em geral, em valores médios de $\delta_{max.}$ menores do que quando adicionamos o mais eletronegativo oxigênio;

(v) grupos doadores de elétrons ligados à região aniônica do anel mesoiônico e/ou grupos aceitadores de elétrons ligados à região catiônica deste contribuem para aumentar o valor médio de $\delta_{max.}$ e

(vi) os arranjos dipolares apresentam valores de δ_{\max} não muito elevados.

Nos estudos com arranjos quadrupolares pudemos observar que:

(i) estes arranjos apresentam valores de δ_{\max} bem maiores do que os valores obtidos para os arranjos dipolares;

(ii) os arranjos nos quais os anéis mesoiônicos ligam-se ao polieno através da região catiônica (tipo $A - B - A$) apresentam valores de δ_{\max} maiores do que quando esta ligação acontece pela região aniônica (tipo $D - B - D$);

(iii) nos arranjos $A - B - A$ a ligação de doadores de elétrons à região aniônica dos anéis mesoiônicos aumenta os valores de δ_{\max} e no caso dos arranjos $D - B - D$ é mais interessante termos grupos aceitadores de elétrons ligados à região catiônica dos anéis mesoiônicos;

(iv) os maiores valores médios de δ_{\max} são obtidos para os compostos olatos e amidetos;

(v) no caso do arranjo $D - B - D$ não é interessante termos enxofre no anel mesoiônico e no caso do arranjo $A - B - A$ pode-se obter valores médios de δ_{\max} maiores quando temos enxofre na posição **B** do anel;

(vi) os compostos desta classe mais promissores para síntese possuem o anel mesoiônico 1,3-dioxólio-4-olato (O,O,O) e

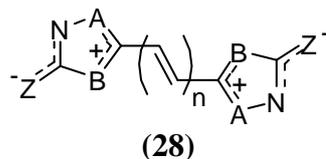
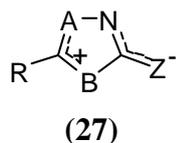
(vii) os valores de δ_{\max} nem sempre aumentam com o comprimento da cadeia poliênica.

Finalmente, neste trabalho mostramos que compostos orgânicos incorporando anéis mesoiônicos são bons candidatos para sistemas com grandes seções de choque para absorção de dois fótons.

Perspectivas Futuras

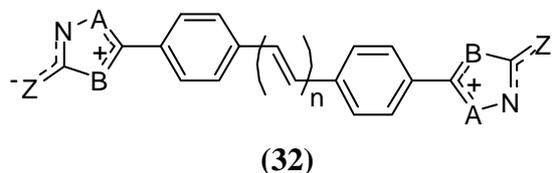
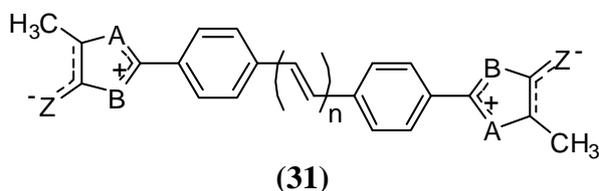
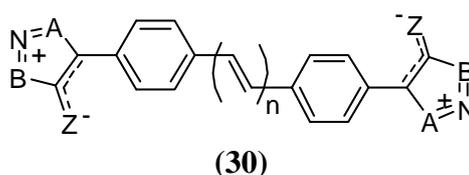
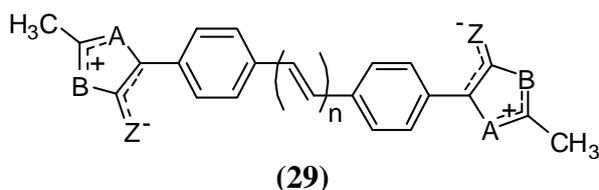
Foi recentemente publicado um novo método semi-empírico de cálculo de orbitais moleculares chamado RM1 (Recife Model 1)⁸⁵. Este método apresenta maior exatidão na geometria otimizada, e também em outras propriedades calculadas, quando comparado aos métodos AM1 e PM3 tradicionalmente empregados nestes cálculos. Este método já foi parametrizado para os átomos de hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio, fósforo, enxofre, flúor, cloro, bromo e iodo. A parametrização de outros átomos já está a caminho. Planejamos a partir de agora começar a utilizar o método RM1 para otimizar as geometrias das moléculas a serem estudadas.

Observamos que as substituições no carbono da região aniônica do anel mesoiônico nos arranjos dipolares apresentam, em muitos casos, valores das seções de choque menores do que as substituições no carbono da região catiônica. Também observamos que os arranjos quadrupolares do tipo $D-B-D$ apresentam seções de choque menores do que os arranjos $A-B-A$. Isto nos leva a considerar testarmos estruturas mesoiônicas dos tipos (27) e (28) como candidatos para moléculas com grandes seções de choque para absorção de dois fótons. A inserção de um átomo de nitrogênio, que é mais eletronegativo do que o carbono, pode ter um efeito benéfico na seção de choque para absorção de dois fótons. Nós também teremos um maior número de moléculas a serem consideradas na hora de escolhermos quais sistemas serão os mais interessantes para síntese.



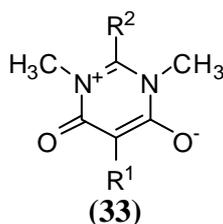
Considerando-se o fato de o grupo exocíclico Z dos anéis mesoiônicos poder ser facilmente protonado, dando origem a um sal de mesoiônico, estamos planejando testar computacionalmente estes sais como candidatos para moléculas com grandes seções de choque para absorção de dois fótons. O efeito desta protonação seria o de “neutralizar” a região aniônica do anel mesoiônico potencializando a região catiônica destes anéis. Vale ressaltar o fato de os sais de mesoiônicos serem, em muitos casos, mais fáceis de trabalhar do que os mesoiônicos que os originam.

Nas estruturas do tipo $D-B-D$ e $A-B-A$ (estruturas (23) e (24)) estudadas nesta tese, o anel mesoiônico está ligado diretamente à cadeia poliênica. Estamos planejando também estudar sistemas nos quais os anéis mesoiônicos ligam-se à cadeia poliênica através de um grupamento fenila (estruturas (29) a (32)). Nestes casos os anéis mesoiônicos assumiriam uma condição de grupos substituintes. Pode ser que a injeção das cargas positivas ou negativas através de um grupamento fenila seja mais favorável do que apenas através da ponte poliênica.

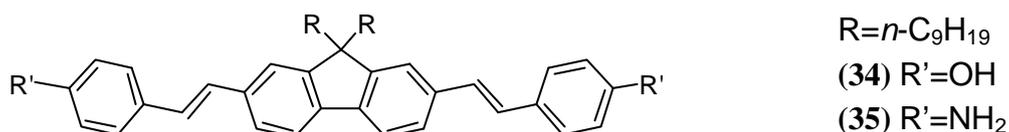


A definição das betaínas mesoméricas heterocíclicas conjugadas implica nas cargas positiva e negativa da molécula estarem em conjugação mútua. Ou seja, ao enumerarmos as estruturas de ressonância da molécula, nós encontramos estruturas de ressonância nas quais as cargas positiva e negativa

“trocam” de lugar. No caso das betaínas mesoméricas heterocíclicas com conjugação cruzada, esta “troca” entre as posições das cargas não acontece. Ou seja, a separação entre as regiões de carga positiva e negativa na molécula é bem mais efetiva. Esta separação mais efetiva de cargas apresenta o potencial de poder resultar em seções de choque para absorção de dois fótons maiores do que as obtidas para os compostos mesoiônicos já estudados. Estamos particularmente interessados em sistemas do tipo representado na estrutura **(33)**.



O procedimento computacional CIS descrito nesta tese também pode ser utilizado como ferramenta no desenvolvimento de moléculas para aplicações específicas. Por exemplo, as moléculas **(34)** e **(35)** foram sintetizadas por Werts³⁴ e colaboradores como sensores de pH. Nestas moléculas o espectro de absorção de dois fótons (λ_{tpa} e δ_{max}) é afetado pela protonação (molécula **(35)**) ou desprotonação (molécula **(34)**) dos grupos R'. O que nós podemos fazer é calcular um número grande moléculas à procura de sistemas que apresentem uma grande mudança no seu espectro de absorção de dois fótons (especialmente δ_{max}) ao serem protonadas ou desprotonadas. A modelagem computacional destas moléculas é com certeza bem mais acessível do que primeiro realizar a síntese de todas elas e depois medir o seu espectro de absorção de dois fótons variando o pH do meio.



Também é possível estudarmos as mudanças no espectro de absorção de dois fótons em moléculas utilizadas como sensores de metais. Já se encontram em desenvolvimento parâmetros do tipo Sparkle para os íons de sódio, potássio, magnésio e cálcio no método RM1. De posse destes parâmetros será possível

realizar estudos de modelagem molecular de sistemas que podem ser utilizados como sensores destes metais.

Bibliografia

1. Moura, G.L.C., Anéis Mesoiônicos como Eficientes Pontes Assimétricas em Moléculas Para Óptica Não-Linear, dissertação de mestrado em química, Universidade Federal de Pernambuco (1996).
2. Göppert-Mayer, M. *Ann. Phys.* **9**, 273 (1931).
3. Kaiser, W. and Garrett, C.G.B. *Phys. Rev. Lett.* **7**, 229 (1961).
4. Franken, P.A., Weinreich, G., Peters, C.W., and Hill, A.E. *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
5. Maruo, S., Nakamura, O., and Kawata, S. *Opt. Lett.* **22**, 132 (1997).
6. Sun, H.B., Matsuo, S., and Misawa, H. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 786 (1999).
7. Kawata, S., Sun, H.B., Tanaka, T., and Takada, K. *Nature* **412**, 697 (2001).
8. 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**, 1106 (2002).
9. Cumpston, B.H., Ananthavel, S.P., Barlow, S., Dyer, D.L., Ehrlich, J.E., Erskine, L.L., Heikal, A.A., Kuebler, S.M., Lee, I.Y.S., Cord-Maughon, D., Qin, J.Q., Rockel, H., Rumi, M., Wu, X.L., Marder, S.R., and Perry, J.W. *Nature* **398**, 51 (1999).
10. Parthenopoulos, D.A. and Rentzepis, P.M. *Science* **245**, 843 (1989).
11. Strickler, J.H. and Webb, W.W. *Opt. Lett.* **16**, 1780 (1991).
12. Pudavar, H.E., Joshi, M.P., Prasad, P.N., and Reinhardt, B.A. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1338 (1999).
13. Tutt, L.W. and Boggess, T.F. *Progress in Quantum Electronics* **17**, 299 (1993).

14. He, G.S., Xu, G.C., Prasad, P.N., Reinhardt, B.A., Bhatt, J.C., and Dillard, A.G. *Opt. Lett.* **20**, 435 (1995).
15. Perry, J.W., Mansour, K., Lee, I.Y.S., Wu, X.L., Bedworth, P.V., Chen, C.T., Ng, D., Marder, S.R., Miles, P., Wada, T., Tian, M., and Sasabe, H. *Science* **273**, 1533 (1996).
16. Ehrlich, J.E., Wu, X.L., Lee, I.Y.S., Hu, Z.Y., Rockel, H., Marder, S.R., and Perry, J.W. *Opt. Lett.* **22**, 1843 (1997).
17. Spangler, C.W. *J. Mater. Chem.* **9**, 2013 (1999).
18. Fisher, A.M.R., Murphree, A.L., and Gomer, C.J. *Lasers in Surgery and Medicine* **17**, 2 (1995).
19. Fisher, W.G., Partridge, W.P., Dees, C., and Wachter, E.A. *Photochem. Photobiol.* **66**, 141 (1997).
20. Bhawalkar, J.D., Kumar, N.D., Zhao, C.F., and Prasad, P.N. *Journal of Clinical Laser Medicine and Surgery* **15**, 201 (1997).
21. Denk, W., Strickler, J.H., and Webb, W.W. *Science* **248**, 73 (1990).
22. Xu, C., Zipfel, W., Shear, J.B., Williams, R.M., and Webb, W.W. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **93**, 10763 (1996).
23. Denk, W. and Svoboda, K. *Neuron* **18**, 351 (1997).
24. Konig, K. *Journal of Microscopy-Oxford* **200**, 83 (2000).
25. Miller, M.J., Wei, S.H., Parker, I., and Cahalan, M.D. *Science* **296**, 1869 (2002).
26. Zipfel, W.R., Williams, R.M., and Webb, W.W. *Nature Biotechnology* **21**, 1369 (2003).
27. Kim, H.M., Jeong, M.Y., Ahn, H.C., Jeon, S.J., and Cho, B.R. *J. Org. Chem* **69**, 5749 (2004).
28. Pond, S.J.K., Tsutsumi, O., Rumi, M., Kwon, O., Zojer, E., Bredas, J.L., Marder, S.R., and Perry, J.W. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9291 (2004).
29. Ahn, H.C., Yang, S.K., Kim, H.M., Li, S.J., Jeon, S.J., and Cho, B.R. *Chem. Phys. Lett.* **410**, 312 (2005).
30. Kim, H.M., Yang, P.R., Seo, M.S., Yi, J.S., Hong, J.H., Jeon, S.J., Ko, Y.G., Lee, K.J., and Cho, B.R. *J. Org. Chem* **72**, 2088 (2007).

31. Tian, Y.Q., Chen, C.I.Y., Yang, C.C., Young, A.C., Jang, S.H., Chen, W.C., and Jen, A.K.Y. *Chem. Mater.* **20**, 1977 (2008).
32. Liu, Z.Q., Shi, M., Li, F.Y., Fang, Q., Chen, Z.H., Yi, T., and Huang, C.H. *Organic Letters* **7**, 5481 (2005).
33. Zhang, M., Li, M.Y., Li, F.Y., Cheng, Y.F., Zhang, J.P., Yi, T., and Huang, C.H. *Dyes and Pigments* **77**, 408 (2008).
34. Werts, M.H.V., Gmouh, S., Mongin, O., Pons, T., and Blanchard-Desce, M. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 16294 (2004).
35. Kogej, T., Beljonne, D., Meyers, F., Perry, J.W., Marder, S.R., and Bredas, J.L. *Chem. Phys. Lett.* **298**, 1 (1998).
36. Abboto, A., Beverina, L., Bozio, R., Bradamante, S., Ferrante, C., Pagani, G.A., and Signorini, R. *Advanced Materials* **12**, 1963 (2000).
37. Albota, M., Beljonne, D., Bredas, J.L., Ehrlich, J.E., Fu, J.Y., Heikal, A.A., Hess, S.E., Kogej, T., Levin, M.D., Marder, S.R., Cord-Maughon, D., Perry, J.W., Rockel, H., Rumi, M., Subramaniam, C., Webb, W.W., Wu, X.L., and Xu, C. *Science* **281**, 1653 (1998).
38. Ventelon, L., Moreaux, L., Mertz, J., and Blanchard-Desce, M. *Chemical Communications* 2055 (1999).
39. Rumi, M., Ehrlich, J.E., Heikal, A.A., Perry, J.W., Barlow, S., Hu, Z.Y., Cord-Maughon, D., Parker, T.C., Rockel, H., Thayumanavan, S., Marder, S.R., Beljonne, D., and Bredas, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9500 (2000).
40. Wang, C.K., Macak, P., Luo, Y., and Agren, H. *J. Chem. Phys.* **114**, 9813 (2001).
41. Zojer, E., Beljonne, D., Kogej, T., Vogel, H., Marder, S.R., Perry, J.W., and Bredas, J.L. *J. Chem. Phys.* **116**, 3646 (2002).
42. Ventelon, L., Moreaux, L., Mertz, J., and Blanchard-Desce, M. *Synth. Met.* **127**, 17 (2002).
43. Zojer, E., Beljonne, D., Pacher, P., and Bredas, J.L. *Chemistry-A European Journal* **10**, 2668 (2004).
44. Norman, P., Luo, Y., and Agren, H. *J. Chem. Phys.* **111**, 7758 (1999).
45. Cronstrand, P., Luo, Y., and Agren, H. *J. Chem. Phys.* **117**, 11102 (2002).

46. Cho, B.R., Son, K.H., Lee, S.H., Song, Y.S., Lee, Y.K., Jeon, S.J., Choi, J.H., Lee, H., and Cho, M.H. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 10039 (2001).
47. Lee, W.H., Lee, H., Kim, J.A., Choi, J.H., Cho, M.H., Jeon, S.J., and Cho, B.R. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 10658 (2001).
48. Beljonne, D., Wenseleers, W., Zojer, E., Shuai, Z.G., Vogel, H., Pond, S.J.K., Perry, J.W., Marder, S.R., and Bredas, J.L. *Advanced Functional Materials* **12**, 631 (2002).
49. Cho, B.R., Piao, M.J., Son, K.H., Lee, S.H., Yoon, S.J., Jeon, S.J., and Cho, M.H. *Chemistry-A European Journal* **8**, 3907 (2002).
50. Adronov, A., Frechet, J.M.J., He, G.S., Kim, K.S., Chung, S.J., Swiatkiewicz, J., and Prasad, P.N. *Chem. Mater.* **12**, 2838 (2000).
51. Drobizhev, M., Karotki, A., Rebane, A., and Spangler, C.W. *Opt. Lett.* **26**, 1081 (2001).
52. Mongin, O., Brunel, J., Porres, L., and Blanchard-Desce, M. *Tetrahedron Lett.* **44**, 2813 (2003).
53. Kuzyk, M.G. *J. Chem. Phys.* **119**, 8327 (2003).
54. Moreno, J.P. and Kuzyk, M.G. *J. Chem. Phys.* **123**, 194101 (2005).
55. Fujita, H., Nakano, M., Takahata, M., and Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **358**, 435 (2002).
56. Fujita, H., Nakano, M., Takahata, M., and Yamaguchi, K. *Synth. Met.* **137**, 1391 (2003).
57. Kishi, R., Nakano, M., Yamada, S., Kamada, K., Ohta, K., Nitta, T., and Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **393**, 437 (2004).
58. Kishi, R., Nakano, M., Yamada, S., Kamada, K., Ohta, K., Nitta, T., and Yamaguchi, K. *Synth. Met.* **154**, 181 (2005).
59. Kawamata, J., Akiba, M., Tani, T., Harada, A., and Inagaki, Y. *Chem. Lett.* **33**, 448 (2004).
60. Ollis, W.D., Stanforth, S.P., and Ramsden, C.A. *Tetrahedron* **41**, 2239 (1985).
61. Newton, C.G. and Ramsden, C.A. *Tetrahedron* **38**, 2965 (1982).

62. Ramsden, C.A. em: D.H.R. Barton e W.D. Ollis, Editores, *Comprehensive Organic Chemistry* 4, Pergamon Press, Oxford (1979), página 1171.
63. Ramsden, C.A. *Tetrahedron* **33**, 3203 (1977).
64. Ramsden, C.A. em: A.R. Katritzky e C.W. Rees, Editores, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* 6, Pergamon Press, Oxford (1984), página 1027.
65. de Oliveira, M.B., Miller, J., Pereira, A.B., Galembeck, S.E., de Moura, G.L.C., and Simas, A.M. *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements* **108**, 75 (1996).
66. Simas, A.M., Miller, J., and de Athayde, P.F. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne de Chimie* **76**, 869 (1998).
67. Moura, G.L.C., Simas, A.M., and Miller, J. *Chem. Phys. Lett.* **257**, 639 (1996).
68. Zhou, J.F., Kuzyk, M.G., and Watkins, D.S. *Opt. Lett.* **31**, 2891 (2006).
69. Perez-Moreno, J., Zhao, Y., Clays, K., and Kuzyk, M.G. *Opt. Lett.* **32**, 59 (2007).
70. Silva, A.M.S., da Rocha, G.B., Menezes, P.H., Miller, J., and Simas, A.M. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **16**, 583 (2005).
71. Bezerra, A.G., Gomes, A.S.L., Athayde, P.F., da Rocha, G.B., Miller, J., and Simas, A.M. *Chem. Phys. Lett.* **309**, 421 (1999).
72. Rakov, N., de Araujo, C.B., da Rocha, G.B., Simas, A.M., Athayde, P.A.F., and Miller, J. *Chem. Phys. Lett.* **332**, 13 (2000).
73. Rakov, N., de Araujo, C.B., Rocha, G.B., Simas, A.M., Athayde-Filho, P.A.F., and Miller, J. *Appl. Opt.* **40**, 1389 (2001).
74. Menezes, L.D., de Araujo, C.B., Alencar, M.A.R.C., Athayde, P.F., Miller, J., and Simas, A.M. *Chem. Phys. Lett.* **347**, 163 (2001).
75. de Araujo, C.B., Gomes, A.S.L., and Borissevitch, I.E. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **374**, 357 (2002).
76. de Araujo, C.B., Gomes, A.S.L., and Borissevitch, I.E. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **378**, 113 (2002).

77. Pilla, V., de Araujo, C.B., Lira, B.F., Simas, A.M., Miller, J., and Athayde, P.F. *Opt. Commun.* **264**, 225 (2006).
78. Orr, B.J. and Ward, J.F. *Mol. Phys.* **20**, 513 (1971).
79. Willetts, A., Rice, J.E., Burland, D.M., and Shelton, D.P. *J. Chem. Phys.* **97**, 7590 (1992).
80. Ridley, J. and Zerner, M. *Theor. Chim. Acta* **32**, 111 (1973).
81. Zerner, M.C., ZINDO Package, Quantum Theory Project, Williamson Hall, University of Florida, EUA (1990).
82. Dewar, M.J.S., Zoebisch, E.G., Healy, E.F., and Stewart, J.J.P. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
83. Stewart, J.J.P., MOPAC 2000.00 Manual, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan (1999).
84. Guo, J.D., Wang, C.K., Luo, Y., and Agren, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 3869 (2003).
85. Rocha, G.B., Freire, R.O., Simas, A.M., and Stewart, J.J.P. *J. Comput. Chem.* **27**, 1101 (2006).