UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
CAMPUS CATALÃO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA

Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos com propriedades óticas

Guilherme de Sousa Francisco

Prof Lincoln Lucilio Romualdo
Orientador

Prof Nilton Luis Moreira
Coorientador

Catalão, Junho 2017

sistema de bibliotecas ufg

PRPG
PRÓ-REITORIA DE PÓS GRADUAÇÃO

UFG

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **[x] Dissertação** **[ ] Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Nome completo do autor: Guilherme de Sousa Francisco

Título do trabalho: Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos com propriedades óticas

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento [x] SIM [ ] NÃO[1]

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Assinatura do(a) autor(a)[2]

Ciente e de acordo:

Assinatura do(a) orientador(a)[2]

Data: 5 / 9 / 2017

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.
Casos de embargo:
- Solicitação de registro de patente
- Submissão de artigo em revista científica
- Publicação como capítulo de livro
- Publicação da dissertação/tese em livro

[2] A assinatura deve ser escaneada.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
CAMPUS CATALÃO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos com propriedades óticas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás Campus Catalão como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Química

CATALÃO, GO - BRASIL

Junho 2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

de Sousa Francisco, Guilherme
Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos com propriedades óticas [manuscrito] / Guilherme de Sousa Francisco. - 2017.
LIX, 59 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Lucilio Romualdo; co-orientador Dr. Nilton Luis Moreira.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós Graduação em Química, Catalão, 2017.
Bibliografia.
Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Primeira hiperpolarizabilidade. 2. Teoria Funcional da Densidade. 3. Salicilhidrazona do ácido malônico. I. Lucilio Romualdo, Lincoln, orient. II. Título.

CDU 54

UFG - CAC química

Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

UFG

Relatório de Defesa de Dissertação
Candidata: **Guilherme de Sousa Francisco**

Aos 14/07/2017 às 14:00 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: **"Métodos de Modelagem Molecular para Estudo e Planejamento de Compostos com Propriedades Óticas"**, apresentada pelo candidato: **Guilherme de Sousa Francisco**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

Participantes da Banca:	**Função**	**Instituição**
Prof. Dr. Lincoln Lucílio Romualdo	Presidente	UFG – Catalão
Prof. Dr. Braulio Gabriel Alencar Brito	Titular	UFTM – Catalão
Prof. Dr. Jorge Luiz Vieira	Titular	UFG– Catalão

Resultado Final: Aprovado.

Parecer da Comissão Julgadora:

O candidato apresentou desempenho satisfatório atendendo a contento o processo de formação.

Encerrada a sessão reservada, a presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar eu Milana Jacob da Silva representante do Programa de Pós Graduação em Química lavrei o presente relatório que será assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

Prof. Dr. Lincoln Lucílio Romualdo

Prof. Dr. Braulio Gabriel Alencar Brito

Prof. Dr. Jorge Luiz Vieira

Representante do PPG Milana Jacob da Silva

(X) Não houve alteração no título. ( ) Houve. O novo título passa a ser:

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de Dissertação de Mestrado do candidato **Guilherme de Sousa Francisco** *realizada em 14 de Julho de 2017.*

Prof. Dr. Lincoln Lucílio Romualdo

Prof. Dr. Braulio Gabriel Alencar Brito

Prof. Dr. Jorge Luiz Vieira

Agradecimentos

Esse mestrado foi um grande desafio que somente foi possível concluir graças a contribuição de muitos, portanto gostaria de agradecer:

- Ao Professor Lincoln por aceitar o desafio de orientar um aluno sem formação em Química, pelo investimento e apoio para meu crescimento acadêmico.
- Ao Professor Nilton por ser uma grande inspiração, por sempre acreditar em mim e pela amizade que construimos desde a granduação.
- Ao grupo de seminários Dark Side, principalmente aos amigos Thiago e Gustavo.
- A Mariana Moraes por ter sido companheira nos momentos mais dificeis da pesquisa.
- A minha família, pelo apoio incondicional.
- Ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Química da Universidade Federal de Goiás, Campus Catalão.
- Enfim, agradeço a Deus por ser a força motriz de todo esse período.

RESUMO

Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos com propriedades óticas

.

Junho/2017

Orientador: Lincoln Lucilio Romualdo

Intensificou-se nas últimas décadas a busca por materiais com propriedades ópticas não lineares (ONL) e atualmente cobre uma grande variedade de materiais como estruturas semicondutoras multicamada, compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos. Materiais ópticos não lineares tem sido de grande interesse em Física e Química de materiais devido a potenciais aplicações em novas tecnologias como por exemplo, dispositivos eletro-ópticos com chaves ópticas, conversores de frequência e moduladores eletro-ópticos e engenharia de dispositivos fotônicos. Neste trabalho utilizou-se métodos Hartree Fock (HF) e Teoria Funcional da Densidade (DFT), como implementado no pacote Gaussian09, para obter as propriedades geométricas, eletrônicas e ópticas dos compostos 4-nitroanilina, chalcona e o Salicilhidrazona do ácido malônico ($(HO_2C)(C_6H_3)(OH)NHNCH(COOH)_2$). Como este último composto não se encontra na literatura, pela primeira vez é apresentado uma possível estrutura geométrica, onde a simulação mostra uma estrutura planar, possuindo assimetria devido o carater "push-pull", que são características importantes para geração de segundo harmônico(SHG). Foram obtidas as propriedades, momento de dipolo(μ), polarizabilidade (α) e hiperpolarizabilidades de primeira ordem(β) do composto. Os resultados preliminares mostram que a DFT produz valores maiores da hiperpolarizabilidade comparando com os resultados obtidos pelo método Hartree-Fock. A hiperpolarizabilidade é sensivel à escolha do regime de cálculo, por isso neste trabalho utilizou-se vários arranjos das funções de base tipo Pople Nernst, além de outras encontradas na literatura, afim de obter a melhor descrição possível do sistema estudado.

ABSTRACT

Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos com propriedades óticas

.

Junho/2017

Advisor: Lincoln Lucilio Romualdo

In recent decades, the search for materials with nonlinear optical (NLO) properties was intensified and currently covers a large variety of materials such as semiconductor multilayer structures, organic, inorganic and organometallic compounds. Nonlinear optical materials have been of great interest in Physics and Chemistry of materials due to its potential applications in new technologies such as, electro-optical devices with optical keys, frequency converters and electro-optical modulators and photonic devices engineering. In this work we used Hartree Fock methods (HF) and Density Functional Theory (DFT), as implemented in the Gaussian09 package to obtain the geometric properties, electronics and optical from the compounds 4-nitroaniline, chalcone and malonic acid Salicyl-hydrazone. As the latter compound is not in literature, for the first time is presented a possible geometric structure, which the simulation shows a planar structure with asymmetry due to its "push-pull" character which are important characteristics for the second harmonic generation (SHG). Some properties were obtained, such as the dipole moment, polarizability and hyperpolarizabilities of the first compound order. Preliminary results show that the DFT produces larger values of hyperpolarizability by comparing with the results obtained by the Hartree Fock method. The hyperpolarizability is sensitive to the choice of the system of calculation, so in this work we used several arrangements of the basic functions as Pople Nernst, in addition to others found in the literature, in order to obtain the best possible description of the studied system.

Lista de Figuras

Figura 2.1: (a) Geometria da Geração de Segundo Harmônico. (b) Diagrama do nível de energia descrevendo a Geração de Segundo Harmônico [3] 4

Figura 2.2: Oscilador harmônico amortecido sujeito a um campo elétrico linearmente polarizado na direção x [14]. 6

Figura 2.3: Representação do processo da mobilidade eletrônica de uma cadeia conjugada. (a) cadeia conjugada antes da aplicação do campo elétrico. (b) Ligações π são deslocadas devido a diferença de potencial entre as extremidades causada pelo campo externo. 12

Figura 4.1: Estrutura geométrica da PNA optimizada utilizando o funcional B3LYP com a função de base 6-311++G. 25

Figura 4.2: Chalcona optimizada utilizando o funcional B3LYP com a função de base 6-311++G 32

Figura 4.3: Estrutura molecular da Chalcona [48]. 32

Figura 4.4: Estrutura molecular do PAS. 35

Figura 4.5: Salicilhidrazona do ácido malônico optimizada utilizando o funcional B3LYP com a função de base 6-311++G 36

Figura 4.6: Salicilhidrazona do ácido malônico(2) optimizado utilizando o funcional B3LYP com a função de base 6-311++G apresentando $\Delta E = 0,825\ eV$. 39

Figura 4.7: Estrutura molecular da ureia. 40

Figura 4.8: Salicilhidrazona do ácido carbonico optimizada utilizando o funcional B3LYP com a função de base 6-311++G 40

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Principais distâncias interatômicas, d em (Å), e os ângulos, A em (°), entre as ligações para o composto PNA. Os resultados teóricos obtidos para funcional B3LYP e base 6-311++G. Resultados experimentais seguem a referência [38]. 26

Tabela 4.2: Valores do momento de dipolo μ em *Debye*; polarizabilidade α em unidades atômicas (u.a.) e β_{vec} estático em unidades eletrostáticas *esu*, para a PNA. 27

Tabela 4.3: Valores do momento de dipolo μ em *Debye*; polarizabilidade α em unidades atômicas (u.a.) e β_{vec} dinâmico em unidades eletrostáticas *esu*, para a PNA. [a] [40] 29

Tabela 4.4: Principais distâncias interatômicas (Å) e os ângulos(°) para a Chalcona. Resultados experimentais obtidos na referência [48] . . 33

Tabela 4.5: Valores do momento de dipolo μ em *Debye*; polarizabilidade α em unidades atômicas (u.a.) e β_{vec} dinâmico em unidades eletrostáticas *esu*, para a Chalcona 34

Tabela 4.6: Valores do momento de dipolo μ em *Debye*; polarizabilidade α em unidades atômicas (u.a.) e β_{vec} dinâmico em unidades eletrostáticas *esu*, para o salicilhidrazona do ácido malônico. 38

Tabela 4.7: Energia total dos compostos em unidades de Hartree e valores da hiperpolarizabilidade em unidades eletrostáticas(esu). 41

Sumário

Agradecimentos i

Resumo ii

Abstract iii

Lista de Figuras iv

Lista de Tabelas vi

1 Introdução 1

2 Óptica Não Linear 3

2.1 Fundamento histórico 3

2.2 Fundamentos teóricos da Óptica Não-Linear 4

2.3 Segundo Harmônico em Compostos Orgânicos 9

2.3.1 Propriedades não lineares materiais orgânicos 11

3 Metodologia 14

3.1 Simulação Computacional 14

3.2 Teoria Funcional da Densidade - TFD 15

3.2.1 Funcional B3LYP 16
3.2.2 Funcional PBE 17
3.3 Conjunto de Bases 18
3.3.1 Funções Difusas 19
3.3.2 Funções Polarizadas 19
3.4 Dificuldades para obter hiperpolarizabilidades 20
3.5 Detalhes computacionais 21

4 Resultados e Discussões **22**

4.1 Paranitroanilina (PNA) 23
4.1.1 Propriedades Geométricas 24
4.1.2 Propriedades Óptica 26
4.2 Chalcona 31
4.2.1 Propriedades geométrica 31
4.2.2 Propriedades Óptica 33
4.3 Salicilhidrazona do ácido malônico 35
4.3.1 Propriedades geométricas 35
4.3.2 Propriedades Ópticas 37

5 Conclusão **43**

5.1 Conclusão 43

6 Conclusão **50**

6.1 Conclusão 50

Capítulo 1

Introdução

A óptica é uma área da física que estuda a interação da luz com a matéria, descrita pelas equações de Maxwell. A óptica não linear (ONL) trata dos fenômenos que ocorrem como consequência da modificação das propriedades ópticas de um material e, tipicamente, esses efeitos não lineares somente são observados na presença de luz suficientemente intensa, por esta razão o desenvolvimento do laser por Maiman[1] em 1960 representa um marco importante para o desenvolvimento da óptica não linear, e cerca de um ano depois (em 1961), Peter Franken *et al* [2], observaram o fenômeno conhecido como Geração de Segundo Harmônico (SHG - *Second Hamonic Generation*), bombardeando um cristal de quartzo utilizando um laser de Rubi, caracterizando o início da óptica não linear[3].

Grandezas típicas das ópticas linear e não linear tais como momento de dipolo, polarizabilidade e hiperpolarizabilidade dizem respeito a propriedades muito estudadas por físicos e químicos, experimentais e teóricos em uma grande variedade de materiais, devido a sua importância em design de novos materiais elétricos e ópticos [4].

Os primeiros materiais que foram utilizados para observar a geração de segundo harmônico foram cristais inorgânicos, tais como o niobato de lítio (LiNbO) e o difosfato de potássio (KDP)[5]. Moléculas orgânicas que também apresentam propriedades ópticas não lineares estão sendo investigadas desde a década de 70, na

perspectiva de sintetizar novos materiais com resposta não linear optimizada[6]. Esses materiais são de grande interesse para Física e Química, devido o seu potencial para aplicações em novas tecnologias como por exemplo, dispositivos eletro-ópticos com chaves ópticas, conversores de frequência e moduladores eletro-ópticos e engenharia de dispositivos fotônicos. A busca por materiais com propriedades NLO hoje cobre uma grande variedade de materiais com estruturas de semicondutoras multicamadas, compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos [7, 8, 9]. Os Materiais orgânicos que possuem valor elevado da hiperpolarizabilidade de primeira ordem(β) possuem dependência significativa com comprimento da delocalização de elétrons-π em sistemas conhecidos como Push-Pull(Doador-ponte-Aceitador).

Neste trabalho apresenta-se um estudo de moléculas orgânicas que apresentem propriedades ópticas não lineares, utilizando a Teoria Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*), tanto do ponto de vista estrutural quanto eletro-óptico na busca de modelagem molecular para novos materiais com respostas não lineares optimizadas. Para entender a relação entre a estrutura química, eletrônica e as propriedades óptica dos materiais é necessário obter, momento de dipolo, polarizabilidade e hiperpolarizabilidade. Dentre estas, uma propriedade importante é a primeira hiperpolarizabilidade, que está relacionado com a Geração do Segundo Harmônico.

Assim, essa dissertação está dividida da seguinte forma: no capítulo 2 apresenta-se uma breve descrição histórica, mostrando a diferença entre as ópticas linear e não linear, ressaltando a propriedade não linear que é de nosso interesse neste trabalho, a Geração de Segundo Harmônico em materiais orgânicos. No capítulo 3, apresenta-se uma breve descrição da metodologia e suas dificuldades para obter os valores da hiperpolarizabilidade do ponto de vista computacional e teórico, comparando a diferença entre níveis de cálculo Hartree-Fock e DFT, funcionais B3LYP e PBE e as funções de base. No capítulo 4 discuti-se os resultados obtidos para a primeira hiperpolarizabilidade dos composto, 4-nitroanilina, Chalcona e a proposta de um novo composto orgânico, comparando com a literatura. No capítulo 5 é apresentado as conclusões e perspectivas.

Capítulo 2

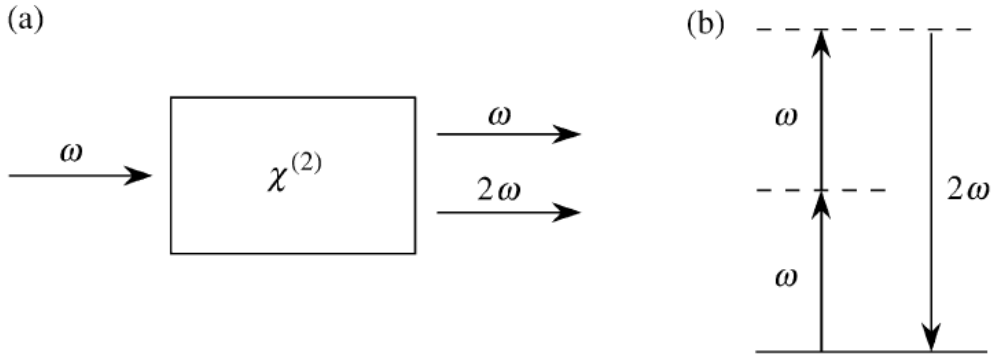
Óptica Não Linear

2.1 Fundamento histórico

Óptica não linear é um campo relativamente novo da física, com pouco mais de cinco décadas de existência, tendo seu início com a descoberta do efeito Kerr em 1875[10], se consolidando como uma área de pesquisa após a descoberta do LASER em 1960. Kerr demonstrou a rotação do plano de polarização da luz que se propaga através de um meio dielétrico submetido a grande campo elétrico. Brushl em 1886 observou o efeito Kerr em moléculas orgânicas conjugadas [11] e por indisponibilidade de luz intensa a ONL enfrentou dificuldades em seu desenvolvimento. Com o descoberta do laser tornou possível e corriqueiro desenvolver experimentos utilizando luz de alta intensidade para modificar propriedades ópticas de um material[12].

A geração de Segundo Harmônico foi observado pela primeira vez por P. Franken, descrevendo a duplicação da frequência de saída, bombardeando um cristal de quartzo com um laser de Rubi operando em um comprimento de onda $\lambda = 694,2$ nm. A onda eletromagnética de entrada foi convertida em uma onda eletromagnética com comprimento de onda de $\lambda = 347,1$ nm, de saída[2, 6]. Este processo conhecido como geração de segundo harmônico é mostrado esquematicamente na figura (2.2) e com desenvolvimento dos lasers mais poderosos foi possível a observação de vários fenômenos ópticos não lineares.

Figura 2.1: (a) Geometria da Geração de Segundo Harmônico. (b) Diagrama do nível de energia descrevendo a Geração de Segundo Harmônico [3]



Todo esse desenvolvimento contribuiu para estabelecer a ONL como um ramo independente das ciências ópticas.

2.2 Fundamentos teóricos da Óptica Não-Linear

A óptica é responsável por descrever a geração, composição e a interação da luz com a matéria, onde a luz é uma onda eletromagnética composta por campo elétrico $\vec{E}$ e campo magnético $\vec{B}$ oscilantes. Todo fenômeno eletromagnético pode ser descrito em termos da teoria eletromagnética clássica, dentro do formalismo das Equações de Maxwell[13]. Para entender a natureza da ONL, as equações de Maxwell seriam o primeiro passo, portanto, em um meio homogêneo e sem cargas livres, as equações ser escritas da seguinte maneira

$$\vec{\nabla}.\vec{D} = 0 \tag{2.1a}$$

$$\vec{\nabla}.\vec{B} = 0 \tag{2.1b}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \tag{2.1c}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \tag{2.1d}$$

onde $\vec{E}$ é vetor campo elétrico, $\vec{B}$ é o vetor campo magnético $\vec{D}$ é o vetor deslocamento elétrico e o $\vec{H}$ é a intensidade do campo magnético

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \tag{2.2}$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}. \tag{2.3}$$

Tomando o rotacional da Equação 2.1c

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = -\mu \frac{\partial(\vec{\nabla} \times \vec{H})}{\partial t}. \tag{2.4}$$

Usando o fato que $\vec{\nabla}\times\vec{\nabla}\times = \vec{\nabla}\vec{\nabla}\cdot - \nabla^2$ e levando em conta a equação 2.3, a equação 2.4 toma a forma

$$\vec{\nabla}(\vec{\nabla}.\vec{E}) - \nabla^2 E = -\mu \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \tag{2.5}$$

Finalmente, substituindo a equação 2.2 na equação 2.5

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}(\vec{\nabla}.\vec{E}) - \nabla^2 E &= -\mu \frac{\partial}{\partial t}\left(\epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}\right) \\ -\nabla^2 E &= -\mu\epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \\ \nabla^2 E - \mu\epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} &= \mu \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}. \end{aligned} \tag{2.6}$$

Pode-se então escrever a equação da onda, onde aparece o termo da polarização

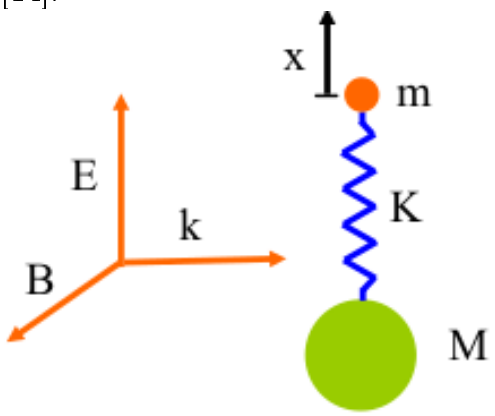
$$\nabla^2 E - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2\epsilon_0}\frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \tag{2.7}$$

onde $\vec{P}(\vec{r},t) = P_L(\vec{r},t) + P_{NL}(\vec{r},t)$, P_L representa a polarização linear, P_{NL} a polarização não linear e $c = \sqrt{1/\mu\epsilon_0}$ é a velocidade da luz no vácuo.

Em óptica, a interação da luz com a matéria pode ser obtida por diferentes modelos matemáticos: o modelo clássico, semiclássico e quântico. No modelo clássico, também conhecido como modelo de Lorentz a posição do elétron assim como o campo eletromagnético são tratados como variáveis clássicas. No modelo semiclássico o campo elétrico continua sendo tratado como uma variável clássica, porém o átomo

é considerado um sistema quântico. Já no modelo completamente quântico, tanto o campo eletromagnético e o átomo são descritos como variáveis quânticas[14]. Neste trabalho utilizou-se o modelo semiclássico, entretanto, por simplicidade, adotou-se modelo de Lorentz. Considera-se um movimento oscilatório forçado, onde o elétron está ligado harmonicamente ao núcleo, como pode ser visto na figura (2.2), descrito pela seguinte equação

Figura 2.2: Oscilador harmônico amortecido sujeito a um campo elétrico linearmente polarizado na direção x [14].



$$m(\vec{\ddot{r}} + \gamma\vec{\dot{r}} + \omega_0^2\vec{r}) = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{H}) \tag{2.8}$$

onde ω_0 é a frequência de ressonância do átomo e γ é a constante de amortecimento. O termo $\vec{v} \times \vec{H}$ pode ser negligenciado quando muito pequeno. Em seguida, quando $\vec{r}||\vec{E}$ apenas uma componente é necessária

$$\ddot{r} + \gamma\dot{r} + \omega_0^2 r = \frac{-eE}{m}. \tag{2.9}$$

O feixe eletromagnético pode ser escrito como

$$\vec{E} = E_0 e^{(-i\omega t)} + (c.c.) \tag{2.10}$$

onde c.c. reapresenta o complexo conjugado. Uma possível solução

$$\vec{r} = r_0 e^{(-i\omega t)} + (c.c.). \tag{2.11}$$

Substituindo na equação 2.9

$$
\begin{aligned}
-\omega^2 r + i\omega\gamma r + \omega_0^2 r &= \frac{(-e)}{m}E \\
r(-\omega^2 + i\omega\gamma + \omega_0^2) &= \frac{(-e)}{m}E \\
r &= \frac{(-e)}{m(-\omega^2 + i\omega\gamma + \omega_0^2)}E \\
&. \qquad (2.12)
\end{aligned}
$$

Em um meio dielétrico, isotrópico, os elétrons estão ligados ao núcleo. Supondo que cada elétron, de carga $-e$ desloca-se uma distância x da posição de equilíbrio. Para esse caso, o dipolo elétrico induzido pelo compo elétrico no átomo será dado por $p = -er$. Portanto, havendo N átomos por unidade de volume, definição de polarizabilidade, e todos tiverem o mesmo deslocamento na direção r, a polarização do meio será a soma da contribuição de todos os dipolos, de acordo com:

$$-er = \frac{(-e^2)}{m(-\omega^2 + i\omega\gamma + \omega_0^2)}E \qquad (2.13)$$

$$\vec{P} = N\frac{(-e^2)}{m(-\omega^2 + i\omega\gamma + \omega_0^2)}\vec{E} \qquad (2.14)$$

$$\chi_{(\omega)} = N\frac{(-e^2)}{m(-\omega^2 + i\omega\gamma + \omega_0^2)}. \qquad (2.15)$$

onde χ é chamado de susceptibilidade e dado por

Portanto, a relação geral entre polarização e campo elétrico pode ser escrita como

$$\vec{P} = \chi\vec{E}. \qquad (2.16)$$

Para uma descrição completa é necessário conhecer a relação entre campo elétrico e polarização, onde a polarização pode ser escrita como um somatório dos termos linear e não linear. Em óptica linear, a polarização depende linearmente do campo elétrico, descrita pela seguinte equação

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0\chi\vec{E}(t) \qquad (2.17)$$

onde χ é a constante de proporcionalidade, conhecida como susceptibilidade linear e ε_0 é a permissividade eletrostática do vácuo.

Na ONL, a resposta não linear do material pode ser descrita por uma generalização da equação 2.17, gerando uma série de potências da polarização em relação ao campo elétrico

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0[\chi^{(1)}\vec{E}(t) + \chi^{(2)}\vec{E}^2(t) + \chi^{(3)}\vec{E}^3(t) + ...] \tag{2.18}$$

onde

$$P^{(1)}_{(k,\omega)} = \varepsilon_0\chi^{(1)}(k,\omega)\vec{E}(k,\omega) \tag{2.19}$$

$$P^{(2)}_{(k,\omega)} = \varepsilon_0\chi^{(2)}(k = k_i + k_j, \omega = \omega_i + \omega_j) : \vec{E}(k_i,\omega_i)\vec{E}(k_j,\omega_j) \tag{2.20}$$

$$P^{(3)}_{(k,\omega)} = \varepsilon_0\chi^{(3)}(k = k_i+k_j+k_k, \omega = \omega_i+\omega_j+\omega_k) : \vec{E}(k_i,\omega)\vec{E}(k_j,\omega_j)\vec{E}(k_k,\omega_k) \tag{2.21}$$

Rerere-se aos termos $P^{(2)} = \varepsilon_0\chi^{(2)}\vec{E}^2$ como a polarização não linear de segunda ordem e $P^{(3)} = \varepsilon_0\chi^{(3)}\vec{E}^3$ como a polarização não linear de terceira ordem, onde $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são conhecidas susceptibilidade de segunda e terceira ordem, respectivamente[3].

A primeira ordem da susceptibilidade é o termo linear, $\chi^{(1)}$, que dá origem à refração, absorção e dispersão do meio. A susceptibilidade de segunda ordem, $\chi^{(2)}$, dá origem a Geração de Segundo Harmônico. É importante ressaltar que a susceptibilidade de segunda ordem é nula quando há assimetria estrutural ($\chi^{(2)} = 0$). A susceptibilidade terceira ordem $\chi^{(3)}$, dá origem a Geração de Terceiro Harmônico e Espalhamento Raman. Em geral as susceptibilidades não lineares dependem da frequência do campo aplicado. Como neste trabalho há interesse apenas na Geração de Segundo Harmônico, a equação 2.18 pode ser reduzida a seguinte maneira

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 E\chi^{(1)} + \varepsilon_0 E^2\chi^{(2)}. \tag{2.22}$$

Substituindo a equação 2.12 na equação 2.22 obtém-se

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 E cos(kx - \omega t)\chi^{(1)} + \varepsilon_0 (E cos(kx - \omega t))^2 \chi^{(2)} \tag{2.23}$$
$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 E cos(kx - \omega t))\chi^{(1)} + \varepsilon_0 (E^2 cos^2(kx - \omega t))\chi^{(2)}.$$

Utilizando uma identidade trigonométrica para o cos^2 pode-se escrever a equação da polarização da seguinte forma

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 E cos(kx - \omega t)\chi^{(1)} + \frac{\varepsilon_0 E^2 \chi^{(2)}}{2} + \frac{\varepsilon_0 E^2 \chi^{(2)}}{2} cos[2(kx - \omega t)] \tag{2.24}$$

onde $\varepsilon_0 E cos(kx - \omega t)$ é a polarização oscilando em uma frequência ω, $\frac{\varepsilon_0 E^2 \chi^{(2)}}{2}$ é a polarização independente do tempo e $\frac{\varepsilon_0 E^2 \chi^{(2)}}{2} cos[2(kx - \omega t)]$ é a polarização oscilando em uma frequência 2ω, caracterizando a geração de segundo harmônico.

2.3 Segundo Harmônico em Compostos Orgânicos

Um processo óptico não linear consiste em duas partes: a luz suficientemente intensa induz uma resposta não linear em um meio e logo em seguida os campos ópticos são modificados de forma não linear.

O processo de Geração de Segundo Harmônico em condições experimentais tem se mostrado muito eficiente, onde quase toda a potência do feixe incidente em frequência ω é convertido em radiação em uma nova frequência, caracterizando o segundo harmônico de 2ω. Por exemplo, o laser Nd: YAG opera no infravermelho próximo a um comprimento de onda de $1060nm$, onde a geração de segundo harmônico é rotineiramente usado para converter o comprimento de onda da radiação para 530 nm, no meio do espectro visível[3].

Quando materiais estão sujeitos a uma fonte de radiação externa, o campo eletromagnético oscilante exerce uma força sobre os elétrons do meio. Com uma fonte de radiação de intensidade baixa, o campo eletromagnético será de intensidade menor que o campo interatômico e assim a radiação age com pequena perturbação nos elétrons de valência. As cargas do meio comportam-se como osciladores harmônicos

e a polarização induzida $\vec{P}$, tem um comportamento linear como função da amplitude do campo elétrico, conforme a equação 2.16. Quando a fonte de radiação é de intensidade alta, comparável ao campo interatômico, tanto os elétrons de valência quanto os elétrons fortemente presos ao núcleo sofreram essa perturbação, comportando-se como osciladores não harmônicos e a polarização induzida tem um comportamento não linear em função da amplitude do campo, como na equação 2.16[12].

O momento de dipolo e a energia devido ao rearranjo da densidade de carga, podem ser escritas como uma expansão em termos das componentes do campo elétrico aplicado, essa mudança pode ser descrita pelo seguinte tensor [7]

$$\mu_{ej}(E) = \mu_{ej}(0) + \sum_{j=x}^{z} \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2} \sum_{j=x}^{z} \sum_{k=x}^{z} \beta_{ijk} E_j E_k + ... \tag{2.25}$$

onde μ_e é o dipolo na ausência de um campo e o $\mu_e(E)$ é o momento dipolo na presença de um campo E.

A energia U quando um campo elétrico é aplicado

$$U(E) = U(0) - \sum_{i=x}^{x} \mu_{ei} - \frac{1}{2} \sum_{i=x}^{z} \sum_{j=x}^{z} \alpha_{ij} E_j E_k - \frac{1}{6} \sum_{i=x}^{z} \sum_{j=x}^{z} \sum_{k=x}^{z} \beta_{ijk} E_i E_j E_k \tag{2.26}$$

onde

$$\mu_e = -\left(\frac{\partial U}{\partial E_i} \right) \tag{2.27}$$

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial E_i \partial E_j} \right) \tag{2.28}$$

$$\beta_{ijk} = \left(\frac{\partial^3 U}{\partial E_i \partial E_j \partial E_k} \right). \tag{2.29}$$

As equações (2.25) (2.26) são as equações chaves para calcular a polarizabilidade e hiperpolarizabilidade. Desta expansão, o momento de dipolo μ, a polarizabilidade (α), são responsáveis por descrever a resposta linear do sistema e as hiperpolarizabilidades (β) são responsáveis por descrever as respostas não lineares[7].

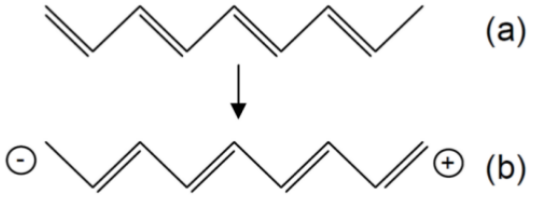
2.3.1 Propriedades não lineares materiais orgânicos

Materiais orgânicos, inorgânicos e semicondutores, são bons candidatos para aplicações em ONL. Muitos cristais inorgânicos são utilizados na fabricação de dispositivos fotônicos, como por exemplo, potássio-titânio-fosfato (KDP), também muito utilizado como dobrador de frequência em lasers, niobato de Lítio ($LiNbO_3$) e titanato de bário ($BaTiO_3$), porém os materiais orgânicas tem sido de grande interesse devido ao seu custo relativamente baixo, facilidade de fabricação e integração de dispositivos, permitindo assim ajustar a estrutura química e propriedades, apresentando uma susceptibilidade da mesma ordem de grandeza ou até superior aos materiais inorgânicos citados acima, melhorando assim seu desempenho para um dado material óptico não linear [5]. Por isso, sistemas moleculares contendo cadeias conjugadas e forte doador(D) e aceitador(A) são considerados bons candidatos para contribuir para magnitudes elevadas das hiperpolarizabilidades[15, 16].

Há alguns requisitos fundamentais para hiperpolarizabilidade β desses materiais orgânicos: i) não apresentar eixo de simetria de inversão, isto é, que não seja centrossimétrico, ii) conjugação elétrônica isto é, composto que apresenta alternância entre ligações simples, duplas ou triplas, iii) planaridade, uma consequência da conjugação eletrônica. Um mecanismo que pode modificar consideravelmente os valores de hiperpolarizabilidade em uma molécula, é a adição de grupos doadores e aceitadores de elétrons, o modelo conhecido que descreve esses compostos é denominado por push-pull(D-π-A), representado na figura 2.3. Uma estrutura em ressonância havendo um grupo doador e aceitador em suas extremidades resultará em uma grande mobilidade eletrônica, potencializando os valores para hiperpolarizabilidade.

Neste trabalho focou-se em materiais orgânicos, uma vez que esses materiais demonstram um número significativo de propriedades não lineares devido à conjugação eletrônica e por serem suficientemente flexíveis, pois quando adicionado doadores e aceitadores formam um deslocamento assimétrico das cargas na molécula, equivalente à um campo externo aplicado, gerando transferência de carga (CT) entre o grupo doador e aceitador, potencializando a resposta não linear através hiperpolarizabilidade [17], descrita pela seguinte equação

Figura 2.3: Representação do processo da mobilidade eletrônica de uma cadeia conjugada. (a) cadeia conjugada antes da aplicação do campo elétrico. (b) Ligações π são deslocadas devido a diferença de potencial entre as extremidades causada pelo campo externo.



$$\beta = \beta_{ad} + \beta_{CT}, \tag{2.30}$$

onde β_{ad} é a hiperpolarizabilidade na ausência de grupos aceitadores e doadores e β_{CT} é a hiperpolarizabilidade com a contribuição dos grupos.

O presente trabalho divide-se nas seguintes etapas. Primeiramente, focou-se em compostos já conhecidos na literatura. Os compostos alvos são a paranitroanilina e a Chalcona, cujos valores da hiperpolarizabilidade experimental estão disponíveis, além de outros cálculos teóricos, formando um referencial para futuros cálculos em outros sistemas. Em seguida, buscou-se a estrutura geométrica para o composto Salicilhidrazona do ácido malônico proposto e ainda a ser sintetizado. Em seguida empreender estudos sobre as propriedades ópticas dos compostos em questão, cujo objetivo é estudar o efeito de diferentes ligantes sobre a estrutura eletrônica de compostos de coordenação no estado fundamental. Uma descrição dos aspectos estruturais e eletrônicos destes compostos de coordenação, devem contribuir para o entendimento da correlação entre as propriedades ópticas, tais como polarizabilidades, hiperpolarizabilidades e a geração de segundo harmônico, e sua estruturas eletrônica e geométrica, visando à síntese de novos compostos com propriedades ópticas específicas.

Do ponto de vista computacional, resultados da literatura mostram forte dependência destas propriedades ópticas com o nível de cálculo. Assim o presente estudo deverá levar em conta diferentes níveis de teoria e conjuntos de base, na busca de uma melhor descrição dos compostos em questão, comparando com resul-

tados experimentais para os compostos de referência (nitroanilina e Chalcona) na literatura para os valores de hiperpolarizabilidades e o composto proposto.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Simulação Computacional

A Simulação computacional é um terceiro ramo da ciência ao lado das física e química teórica e experimental, extensivamente utilizada em problemas de átomos, moléculas, aglomerados metálicos e semicondutores e na física e química de materiais de modo geral, sendo uma ferramenta útil sobretudo na determinação das estruturas geométricas de aglomerados e compostos, cuja determinação experimental direta não é possível ou de difícil obtenção, além de contribuir de forma decisiva no *desing* de novas moléculas com propriedades não lineares[18, 19, 20].

Os métodos computacionais, quando usados em conjunto com as técnicas experimentais, permitem acessar informações sobre as estruturas geométrica e eletrônica que, em última instância são responsáveis pelas propriedades químicas e físicas importantes como estabilidade, estabilidade relativa, reatividade dentre outras, basicamente dentro de duas aproximações: uma clássica, que inclui mecânica molecular e dinâmica molecular e uma aproximação quântica, que inclui cálculos *ab initio*, TFD e Monte Carlo Quântico (QMC – textitQuantum Monte Carlo) e cálculos semi-empíricos sendo AM1 (*Austin Model 1*) e PM3 (*Parametric Method 3*) os mais populares[21, 22].

3.2 Teoria Funcional da Densidade - TFD

Desde o início da mecânica quântica, em 1926, resolver a Equação de Schrödinger significa obter informações importantes sobre um dado sistema, como a energia e, a partir dela outras como momento de dipolo, polarizabilidade, etc. Diferentemente dos métodos tradicionais, como por exemplo, Hartree-Fock, que usa a função de onda de N-elétrons, sendo muito mais complexo, a proposta da TFD é mostrar que é possível determinar o estado fundamental de um sistema, usando a densidade eletrônica em lugar da função de onda [23]. Assim, a TFD surge como uma alternativa aos métodos tradicionais *ab initio* e semi empíricos, sobretudo aqueles baseados na função de onda, no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares, apresentando um ganho notável em velocidade, espaço e memória, adquirindo notável popularidade a ponto integrar os mais populares pacotes dedicados à química quântica e física, tais como Gaussian, GAMESS, HyperChem, VASP e Spartan. Os métodos TFD possibilitam estudos de sistemas moleculares com um número elevado de átomos com confiabilidade quando comparados aos experimentais [24]. Assim, TFD oferece um "laboratório virtual" inestimável, tornando-se uma ferramenta para entender e prever comportamento de vários fenômenos físicos, químicos, biológicos, em específico, atividade catalítica, bioatividade, fotofísica, espectroscopia e também em óptica linear e não linear[25].

A TFD trata de resolver o problema da equação de Schrödinger para um sistema de N elétrons que interagem com um potencial $V(r)$, reformulando problema em termos da densidade eletrônica $\rho(r)$ na forma de um funcional universal densidade $E(\rho(r))$. Portanto, a densidade eletrônica $\rho(r)$ é considerada uma entidade básica para a TFD, responsável por descrever a distribuição de carga em uma molécula, deste modo, todas as propriedades do estado são funcionais da densidade eletrônica[26].

Os conceitos modernos desta teoria foram inicialmente apresentados em trabalhos importantes como de Hohemberg e Kohn no ano de 1964 sobre um gás homogêneo de elétrons[27] e o trabalho de Kohn e Sham nos anos de 1965 e 1966 pelo desenvolvimento das equações auto-consistentes[28], incluindo-se efeitos de troca e correlação

eletrônica.

De fato a correlação eletrônica de um sistemas de muitos corpos impõe dificuldades a todos os métodos e, portanto, a chave para o sucesso de qualquer método, incluindo a TFD, é a capacidade de incluir uma grande parte da correlação eletrônica. Em TFD a correlação e a troca são incluídas através dos funcionais densidade (DF - *Density Functional*), permitindo obter precisão e confiabilidade no entendimento e previsão de sistemas quânticos, com razoável relação custo benefício, quando comparados com outros métodos ab *initio* [25], podendo fornecer resultados exatos caso este funcional seja conhecido. Contudo, tais funcionais não podem ser conhecidos de forma exata e, por isso, uma grande quantidade de aproximações surgiram ao longo dos anos.

Uma revisão detalhada da TFD não é o objetivo deste trabalho e, para isso, pode-se referir a [24, 25, 29]. Contudo, segui adiante somente mencionando os DFs usados neste trabalho, com algumas poucas propriedades que permitem o entendimento dos resultados obtidos aqui. Assim, a título de mensão, os DFs podem ser classificados em seis grupos principais: aproximação de densidade local (LDA), aproximação do gradiente generalizado (GGA), meta-GGA, DF híbridos, DF de duplo híbrido e DF separados por intervalo. Neste trabalho utilizou-se dois tipos de funcionais densidade, um funcional híbrido-GGA(B3LYP) e um funcional GGA(PBE)[25], conforme é apresentado abaixo.

3.2.1 Funcional B3LYP

Conforme mencionado, de modo geral os métodos em TFD mais tradicionais são incluídos em três classes. Aqueles que usam a chamada Aproximação da Densidade Local (LDA - *Local Density Approximation*), baseado na parametrização do gás de elétrons homogêneo. Este método tem clara desvantagem quando a molécula, objeto de estudo, claramente não tem uma densidade uniforme de elétrons, contudo, fornece bons resultados para cálculo de estrutura eletrônica, por exemplo em semicondutores de acordo com a teoria de bandas.

Outros métodos são aqueles baseados na densidade eletrônica mas levam em

conta também seu gradiente, este último responsável por introduzir nos cálculos a não uniformidade da densidade de carga, já que o gradiente introduz uma taxa de variação de alguma quantidade, aqui a densidade eletrônica. Este método é conhecido como aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*).

Finalmente, outros métodos levam em conta uma combinação de funcionais para a energia de troca dentro de outros níveis de teoria que, combinado com um funcional para energia de correlação eletrônica da origem aos chamados métodos ou funcionais híbridos.

O Funcional B3LYP, em destaque nesta secção, pertence a esta última classe de métodos e é notadamente o mais popular dentro da TFD. A natureza híbrida deste funcional pode ser confirmada na composição da energia de troca e correlação E_{xc} escrita como

$$E_{xc} = (1-a_0)E_x(LDA)+a_0E_x(HF)+a_xE_x(B88_x)+a_cE_c(LYP88_c)+(1-a_c)E_c(VWN80_c). \tag{3.1}$$

Notou-se as várias aproximações presentes na equação 3.1, LDA, HF, Becke 1988 (B88) para interação de troca, Lee-Yang-Parr 1988 (LYP88) para correlação eletrônica e Vosko-Wilks-Nusair 1980 (VWN80) para correlação eletrônica. Os coeficientes percentuais são respectivamente $a_0 = 0.2$, $a_x = 0.72$ e $a_c = 0.81$.

Felizmente para nós, o Funcional B3LYP desponta na literatura como o nível de cálculo mais apropriado/adequado para os sistemas tratados nesta dissertação, moléculas orgânicas.

3.2.2 Funcional PBE

O funcional PBE pertence à segunda classe de métodos apresentados anteriormente. Ao lado do funcional B3LYP, é também um dos mais populares funcionais dento da TFD. Sua utilização neste trabalho se justifica, não só por isso, mas também por ser um dos mais intuitivos funcionais, baseado puramente em fundamentos mecânicos quânticos.

Na aproximação GGA leva-se em conta não só a contribuição não local, dada pelo

gradiente da densidade eletrônica, mas explora também o fato de esta contribuição poder ser escrita como uma função mais geral das grandezas $\rho(r)$ e $\nabla\rho(r)$. A energia de troca e correlação torna-se um funcional e pode ser escrita como

$$E_xc[\rho(r)] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r))dr. \tag{3.2}$$

Especificamente, a energia de troca tem a forma

$$E_x[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon_x\rho(r)F_x(s)dr. \tag{3.3}$$

Na equação 3.3 ϵ_x é a energia de troca por partícula. Dentro da aproximação GGA o fator $F_x(s)$ informa o aumento da energia de troca incluída em relação ao valor na aproximação LDA. As diferentes formas funcionais da dependência de F_x com $s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2(3\pi^3)^{1/3}\rho(r)^{4/3}}$ diferenciam os vários funcionais dentro da aproximação GGA. No caso particular do funcional PBE essa dependência funcional tem a forma

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa} \tag{3.4}$$

onde os parâmetros μ e κ são determinados a partir de considerações físicas. Isso faz do PBE um método puramente teórico e intuitivo, o que justifica sua inclusão neste estudo.

3.3 Conjunto de Bases

Neste trabalho, adotou-se preferencialmente as bases do tipo Pople e Nearst, cuja base mínima e a 6-31G. A qualidade duplo zeta é a 6-311G, podendo ser expandida com adição de outras funções compondo funções de bases difusas (de simetrias s e p) e polarizadas (de simetria p, d, f e g), com objetivo de refinar os cálculos das propriedades ópticas e eletrônicas. Portanto, se faz necessário escolher bem o nível cálculo e o conjunto de bases, tendo sempre em mente a relação custo benefício, levando em consideração que quanto maior for o conjunto de base, maior será o custo computacional.

3.3.1 Funções Difusas

As funções difusas permitem descrever uma região maior do espaço dos orbitais ocupados. Utilizam-se estas funções para melhorar a representação de sistemas que tenham densidades eletrônicas significativas a longas distâncias.

A presença de funções difusas é indicada por um "+" no nome do conjunto de base, portanto a função 6-31+G está representando a função 6-31G com acréscimo de uma função difusa (+). Funções difusas são necessárias para um cálculo com precisão quando o interesse é obter polarizabilidade.

Na literatura há muitos indícios mostrando que o conjunto de funções de base mais adequado para potencializar a resposta óptica não linear, são bases difusas, pois a adição dessas funções potencializam os resultados da polarizabilidade e hiperpolarizabilidade [17].

3.3.2 Funções Polarizadas

A adição de funções de polarização a um conjunto de bases atômica permite uma melhor descrição dos elétrons nos orbitais, uma vez que através dessas funções se consegue uma descrição das deformações sofridas pelos orbitais atômicos que participam de uma ligação química

A presença de funções polarizadas é indicada por um "*" no nome do conjunto de base., portanto a função 6-31G* (podendo também ser indicada por 6-31G(d)) está representando a função 6-31G com acréscimo de uma função polarizada. As funções polarizadas se fazem necessárias devido as deformações que surgem nos orbitais que participam de uma ligação química.

Na literatura há muitos indícios mostrando que quando acrescenta-se um conjunto de funções de base polarizadas os valores da hiperpolarizabilidade tende a ser menor quando comparadas aos resultados com funções de base difusas [17].

3.4 Dificuldades para obter hiperpolarizabilidades

Centenas de artigos são publicados anualmente utilizando TFD para obter: i)energia total, ii) geometria molecular; iii) estudo de ligações químicas, iv) momento de dipolo, v) polarizabilidade e hiperpolarizabilidade, etc. Entretanto, como todos os métodos *ab initio* a TFD também apresenta limitações, por exemplo, incorporação incompleta da correlação eletrônica e uma descrição incompleta dos orbitais moleculares. Portanto, a comparação experimental e teórico de grandezas como a polarizabilidade e hiperpolarizabilidade não representa uma tarefa fácil[30].

Outra fonte de dificuldades é o fato que na literatura é possível encontrar diferentes representações para a hiperpolarizabilidade (β), como por exemplo, β_{vec}, β_{tot}, $\beta_{||}$, entre outros. Diferentes convenções para definir hiperpolarizabilidades dificulta a comparação de valores teóricos e experimentais, entretanto neste trabalho, apresenta-se β_{vec}, pois são os valores obtidos experimentalmente[8]. Além disso, do ponto de vista teórico, outras dificuldades decorrem do fato da hiperpolarizabilidade ser muito sensível ao método aplicado[17, 30].

Neste sentido, e a despeito de uma infinidade de aplicações, problemas reportados dão conta de outras eventuais dificuldades no uso da TFD, como por exemplo: para moléculas pequenas, a utilização de TFD demonstra boa concordância com resultados experimentais, entretanto para sistemas conjugados, tais como "push-pull", a TFD tem superestimado os valores da hiperpolarizabilidade [31]. Uma clara desvantagem adicional, está relacionada ao *insite* necessário à determinação do método mais apropriado para aplicações particulares, porém, alguns métodos ao longo dos anos se tornaram tão populares, que na falta de um melhor *insite* ou no caso de iniciantes no uso de tal teoria, são de uso padrão e ou ponto de partida para métodos mais sofisticados e correlacionados à problemas específicos. Abaixo descreve-se os dois métodos mais populares dentro da TFD.

3.5 Detalhes computacionais

As estruturas geométricas e eletrônicas dos compostos foram optimizadas usando Hartree-Fock (HF) e TFD. As hiperpolarizabilidades foram calculadas via HF e TFD, utilizando o funcional hibrido B3LYP como implementados no pacote GAUSSIAN03. Para um estudo utilizou os funcionais B3LYP e PBE adicionando conjunto de bases 6-31G, implementados no pacote GAUSSIAN09. Nos cálculos considerou-se a frequência de excitação correspondendo ao comprimento de onda em 1064 nm. As palavras chave POLAR=(DCSHG,cubic) e cphf=rdfreq foram empregadas nesses cálculos.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nas simulações que estão divididas em três blocos, respectivamente, paranitroanilina, Chalcona e a salicilhidrazona do ácido malônico. Cada bloco, por dua vez, divide-se em estudo da estrutura geométrica e das propriedades eletro-ópticas. Os dois blocos iniciais tem como finalidade explorar sistemas que já são bem descritos teórico e experimentalmente, a fim de calibrar os cálculos mediante comparação, sobretudo, com resultados experimentais na literatura. Finalmente, o terceiro bloco apresenta os resultados para um composto até o momento sem resultados na literatura. Assim, na primeira seção de cada bloco são apresentadas as propriedades geométricas, discutindo conjunto de bases e nível de cálculo mais adequado, dentre os aplicados aqui, para obter as propriedades ópticas dos compostos mencionados. Em seguida, é apresentado uma segunda seção sobre as propriedades ópticas não lineares.

Para uma molécula, a média do momento de dipolo(μ) e polarizabilidade(α) e as componentes do tensor hiperpolarizabilidade(β) são obtidos, respectivamente, pelas seguintes equações

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{\frac{1}{2}} \tag{4.1}$$

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \tag{4.2}$$

$$\beta_i = \frac{1}{3} \sum_{j=x,y,z} [(\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}). \tag{4.3}$$

Por sua vez a hiperpolarizabilidade total é dada por

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{\frac{1}{2}} \tag{4.4}$$

A equação 4.3 fornece as componentes do tensor primeira hiperpolarizabilidade β_{ijk} com $i(j,k) = x, y, z$. As 27 componentes do tensor podem ser reduzidas para 10 componentes usando a simetria Kleinman, considerando

$$\beta_{xyy} = \beta_{yxy} = \beta_{yyx}, \beta_{yyz} = \beta_{yzy} = \beta_{zzy}.$$

Uma vez aplicada a simetria, as 10 componentes que sobrevivem são β_{xxx}, β_{xxy}, β_{xyy}, β_{yyy}, β_{xxz}, β_{xyz}, β_{yyz}, β_{xzz}, β_{yzz} e β_{zzz} [32].

Embora as 27 componentes do tensor β possam ser obtidas, de acordo com a literatura, as componentes relevantes permitem calcular as várias grandezas relacionadas com a hiperpolarizabilidade como β_{tot} e β_{vec}. Contudo, apenas o vetor β_{vec} com componente ao longo da direção do momento de dipolo, é obtido experimentalmente na geração de segundo harmônico em campo elétrico induzido (EFISH) [8], e pode ser escrito como

$$\beta_{vec}(-2\omega, \omega, \omega) = \sum_{i=1}^{3} \frac{\mu_i \beta_i}{|\mu|}. \tag{4.5}$$

O β_{vec} será idêntico ao β_{tot} quando a transferência de carga é unidirecional e paralelo ao momento de dipolo.

4.1 Paranitroanilina (PNA)

A PNA é um composto pertencente ao grupo das aminas aromáticas, são muito utilizados principalmente na indústria de tintas, mas também são usadas como in-

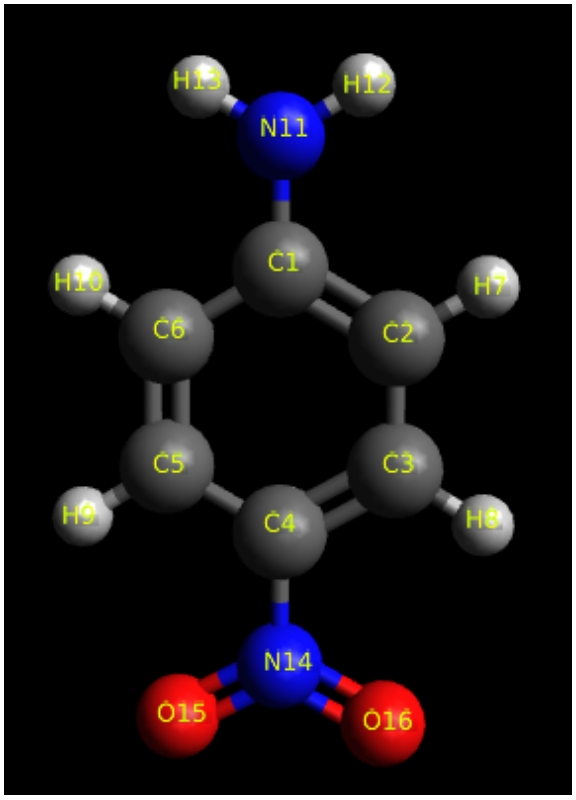
termediários na síntese de fármacos e inseticidas. Em óptica não linear a PNA se destaca por possuir as propriedades consideradas na literatura como necessárias à um bom candidato a aplicação em NLO. Destaca-se a presença do mecanismo push-pull devido a transferência de carga, a partir do grupo de aceitador e doador através do anel fenil, possuindo um forte doador ($-NH_2$) e aceitador ($-NO_2$) de elétrons [33]. A PNA tem sido muito estudada tanto do ponto de vista experimental quanto teórico, e alguns destes estudos podem ser mencionados: Kanis *et al* [8] calcularam a primeira hiperpolarizabilidade da PNA pelo método ZINDO–SOS. Katttz *et al* [34] mediram a sua primeira hiperpolarizabilidade usando a técnica do campo elétrico induzido de segundo harmônico. Yang *et al*[35], no estudo da hiperpolarizabilidade da PNA testou doze (12) diferentes funcionais, alguns até recentes e alguns já muito bem estabelecidos e mostrou que funcionais híbridos, como por exemplo B3LYP, podem apresentar bons resultados, comparáveis aos resultados experimentais.

A PNA é usada neste trabalho tanto para a calibragem dos níveis de cálculos propostos como composto padrão de hiperpolarizabilidade para outros candidatos a integrar dispositivos ópticos. Neste ponto, os valores encontrados para β podem ser comparados com os resultados experimentais obtidos de medidas, por exemplo, de espalhamento Hyper-Rayleigh em solução [36].

4.1.1 Propriedades Geométricas

O ponto de partida para os cálculos é a obtenção da estrutura PNA. A estrutura como mostrada na literatura é desenhada e pré optimizada usando o aplicativo Avogadro, um aplicativo para modelagem química nativo da distribuição LINUX UBUNTU. O aplicativo também fornece o arquivo de entrada com coordenadas e opções de nível de cálculo para vários pacotes de simulação, entre eles o arquivo de entrada para optimização utilizando o Gaussian. A geometria da PNA foi otimizadas nos funcionais B3LYP e PBE para várias combinações da base 6-31G. A Fig. 4.1 mostra a estrutura optimizada para o funcional B3LYP com a base 6-311++G. A literatura mostra que a PNA possui um eixo de simetria C_{2v}[35, 37].

Figura 4.1: Estrutura geométrica da PNA optimizada utilizando o funcional B3LYP com a função de base 6-311++G.



A tabela 4.1 mostra os parâmetros estruturais obtidos para o mesmo nível de cálculo da estrutura PNA mostrada segundo a marcação dos átomos mostrados na figura 4.1. A tabela ainda mostra os valores experimentais para o comprimento de ligação e os vários ângulos formados entre as ligações, onde observa-se boa concordância com os valores experimentais com desvios pontuais, notadamente para o comprimentos de ligação entre os átomos N_{11} e H_{13} cujo maior desvio percentual é de 25% em relação aos valores experimentais. De forma geral, observa-se que os comprimentos de ligações com átomos de H são maiores que os valores experimentais, contudo, os ângulos mostram sempre boa concordância. Diferentes funcionais e funções de base conduzem a diferentes valores para comprimentos de ligações, contudo, de forma geral, todos os métodos de cálculo em TFD enfrentam problemas com as ligações envolvendo átomos de hidrogênio, fato evidenciado nos resultados aqui apresentados. Os Resultados experimentais obtidos por Raio-X encontram-se na referência [38].

Tabela 4.1: Principais distâncias interatômicas, d em (Å), e os ângulos, A em (^{o}), entre as ligações para o composto PNA. Os resultados teóricos obtidos para funcional B3LYP e base 6-311++G. Resultados experimentais seguem a referência [38].

Ligações	d_{exp}	$d_{\text{Teórico}}$	Desvio(%)	Ângulos	A_{exp}	$A_{\text{Teórico}}$	Desvio(%)
C1—C2	1,408	1,394	0,99	C2-C1-C6	118,9	118,8	00,8
C1—C6	1,415	1,394	1,48	C2-C1-N11	121,2	120,6	0,49
C1—N11	1,371	1,444	5,12	C6-C1-N11	119,9	120,6	0,58
C2—C3	1,377	1,382	0,36	C1-C2-C3	120,8	120,6	0,16
C2—H7	0,95	1,081	12,13	C1-C2-H7	122,0	119,5	2,05
C3—C4	1,390	1,410	1,4	C3-C2-H7	118,0	119,9	1,25
C3—H8	0,81	1,084	1,5	C2-C3-C4	119,2	119,5	0,25
C4—C5	1,395	1,410	1,06	C2-C3-H8	126,0	121,4	3,6
C4—N14	1,460	1,370	6,16	C4-C3-H8	115,0	119,2	3,5
C5—C6	1,373	1,382	0,65	C3-C4-C5	121,2	121,1	0,08
C5—H9	0,83	1,084	1,2	C3-C4-N14	120,4	119,4	0,5
C6—H10	0,83	1,081	2,4	C5-C4-N14	118,4	119,4	0,83
N11—H12	0,96	1,005	4,47	C4-C5-C6	119,8	119,5	0,41
N11—H13	0,75	1,005	25	C4-C5-H9	121,0	119,2	1,48
N14—O15	1,247	1,258	0,87	C6-C5-H9	119,0	121,4	1,97
N14-O16	1,2467	1,258	0,89	C1-C6-C5	120,1	120,6	0,50
				C1-C6-H10	119,1	119,5	0,33
				C5-C6-H10	121,0	119,9	0,90
				C1-N11-H12	118,0	121,1	2,55
				C1-N11-H13	121,0	121,1	0,08
				C4-N14-O15	119,0	118,3	0,58
				C4-N14-O16	117,7	118,3	0,50
				O15-N14-O16	123,3	123,3	0

4.1.2 Propriedades Óptica

A partir da geometria optimizada para o composto PNA, as propriedades ópticas não lineares foram obtidas, usando os métodos *ab initio* Hartree Fock e TFD com os conjuntos de bases $6-31++G$, $6-31++G*$, $6-31++G**$, $6-311++G$, $6-311++G**$. Propriedades estáticas e dinâmicas foram calculadas, sendo a última com frequência de excitação correspondendo ao comprimento de onda de 1064 nm ($\hbar\omega = 0,04282 a.u$), como usual na literatura.

Foram empregadas nesses cálculos as palavras chave polar (calcula o dipolo elétrico, polarizabilidade e a hiperpolarizabilidade) e cphf=rdfreq (calcula a po-

larizabilidade e hiperpolarizabilidade dependente da frequência).

Na tabela 4.2 são apresentados os valores para o momento de dipolo, polarizabilidade e a hiperpolarizabilidade estática para a PNA usando os métodos HF e TFD(nos dois funcionais) nas várias funções de base.

Tabela 4.2: Valores do momento de dipolo μ em *Debye*; polarizabilidade α em unidades atômicas (u.a.) e β_{vec} estático em unidades eletrostáticas *esu*, para a PNA.

HF					
	6-31++G	6-31++G*	6-31++G**	6-311++G	6-311++G**
μ	8,54	8,28	8,26	8,46	8,32
α	91,10	92,96	93,38	91,68	93,97
$\beta(-\omega,\omega,0)\times10^{-30}$	11,81	10,16	10,11	11,26	10,08
$\beta(-\omega,\omega,2\omega)\times10^{-30}$	11,86	10,20	10,15	11,76	10,13
TFD - B3LYP					
	6-31++G	6-31++G*	6-31++G**	6-311++G	6-311++G**
μ	8.28	8.33	8.28	8,53	8,30
α	101,76	103,48	103,90	101,97	103,95
$\beta(-\omega,\omega,0)\times10^{-30}$	18,51	16,22	16,19	18,45	15,99
$\beta(-\omega,\omega,2\omega)\times10^{-30}$	18,60	16,30	16,26	18,53	16,06
TFD - PBE					
	6-31++G	6-31++G*	6-31++G**	6-311++G	6-311++G**
μ	8,67	8,37	8,32	8,60	8,33
α	105,27	107,00	107,47	105,53	107,51
$\beta(-\omega,\omega,0)\times10^{-30}$	17,66	15,79	15,80	17,68	15,58
$\beta(-\omega,\omega,2\omega)\times10^{-30}$	17,74	15,86	15,87	17,76	15,65

De acordo com os resultados apresentados na tabela 4.2 é notável a diferença entre os métodos HF e TFD. Como discutido na metodologia, espera-se que os valores obtidos por TFD sejam mais representativos das propriedades calculadas. Contudo, os cálculos HF constituem-se em uma excelente primeira aproximação, natural na análise de propriedades de sistemas de muitos corpos, que fornecem informações importantes sobre o *trend* das propriedades estudadas. Na referência [37] é apresentado um estudo utilizando Hartree-Fock a fim de obter as propriedades ópticas não lineares da PNA, neste estudo são apresentadas as dificuldades de se comparar resultados experimentais para diferentes solventes com resultados teóricos, realizados a vácuo. Na análise da primeira hiperpolarizabilidade foi destacada a importância da correlação eletrônica (ausente no HF) e também a adição

de funções difusas para obter resultados mais precisos. Estes resultados mostram a importância da correlação eletrônica para o cálculo tanto da polarizabilidade quanto da hiperpolarizabilidade[30, 39].

Um dos objetivos dos resultados apresentados nas tabelas e a sistemática de apresentação é mostrar as diferenças decorrentes do uso de diferentes métodos, variações de níveis de cálculo dentro de um mesmo método, tamanho e qualidade das funções de base. Cada método mostrado trata de forma diferente, a distribuição eletrônica (densidade eletrônica) e suas interações. Métodos diferentes, quando são utilizados os mesmos conjuntos de base tendem a explicitar as diferenças na forma que esses métodos mapeiam o espaço das configurações eletrônicas. Mesmo método com diferentes conjuntos de base tendem a explicitar as diferentes formas que esta configuração pode ser disposta em torno dos centros atômicos. Algumas propriedades se mostram extremamente sensíveis à estas variações. Isto por si só justifica a necessidade de grandes volumes de cálculos explicitando estas diferenças para os mais variados sistemas.

A tabela mostra que entre as propriedades estudadas, a menos sensível às variações mencionadas é o momento de dipolo, que mostra pequenas variações no seu valor absoluto. A polarizabilidade por sua vez mostra grande sensibilidade ao método utilizado, sobretudo entre HF e TFD. As diferenças entre os níveis de cálculo na TFD, com mesmo conjunto de base foram pequenas quando comparadas às diferenças devido ao método. Esta observação mostra a importância da inclusão da correlação eletrônica para a polarizabilidade. Outra observação importante, a partir da tabela, que dentro da TFD para todas as bases usadas, o valor médio da diferença $\alpha_{PBE} - \alpha_{B3LYP} \sim 3,53$, mostrando que esta diferença é proveniente exclusivamente das diferenças na formulação dos funcionais para densidade eletrônica utilizados. Dentro do mesmo nível pode-se analisar também as contribuições das funções de base. As funções difusas (++) apresentam os maiores valores para as grandezas estudadas. A inclusão das funções de base polarizadas (*) e (**) reduzem os valores da polarizabilidade em 12,36% e 13,32%, respectivamente. Este comportamento é observado para os dois funcionais estudados.

Para a hiperpolarizabilidade, observa-se comportamento semelhante à polarizabilidade discutida, contudo, as diferenças e variações são mais acentuadas. A maior diferença entre HF e TFD pode ser observada para o funcional B3LYP com base 6-311++G com $\beta_{B3LYP} - \beta_{HF} = 7,19$. As funções de base 6-31++G e 6-311++G apresentam os maiores valores para a hiperpolarizabilidade tanto para o funcional B3LYP quanto para o funcional PBE, contudo, algumas diferenças podem ser mencionadas. Para HF e TFD(B3LYP), $\beta(6-31++G) > \beta(6-311++G)$ e para o funcional PBE observa-se o contrário.

Tabela 4.3: Valores do momento de dipolo μ em *Debye*; polarizabilidade α em unidades atômicas (u.a.) e β_{vec} dinâmico em unidades eletrostáticas *esu*, para a PNA. [a] [40]

	HF					
	6-31++G	6-31++G*	6-31++G**	6-311++G	6-311++G**	Experimental
μ	8,54	8,28	8,26	8,46	8,32	
α	91,10	92,96	93,38	91,68	93,97	
$\beta(-\omega,\omega,0)\times 10^{-30}$	13,20	11,31	10,11	13,07	11,26	
$\beta(-\omega,\omega,2\omega)\times 10^{-30}$	16,89	14,38	14,32	16,72	14,40	
	TFD - B3LYP					
	6-31++G	6-31++G*	6-31++G**	6-311++G	6-311++G**	
μ	8.28	8.33	8.28	8,53	8,30	
α	101.76	103.48	103.90	101,97	103,95	
$\beta(-\omega,\omega,0)\times 10^{-30}$	22,41	19,50	19,46	22,32	19,24	
$\beta(-\omega,\omega,2\omega)\times 10^{-30}$	36,15	30,69	30,64	35,96	30,47	$25,9^a; 32,0^a; 34,5^a$
	TFD - PBE					
	6-31++G	6-31++G*	6-31++G**	6-311++G	6-311++G**	
μ	8,67	8,37	8,32	8,60	8,33	
α	105,27	107,00	107,47	105,53	107,51	
$\beta(-\omega,\omega,0)\times 10^{-30}$	17,66	19,65	19,66	22,14	19,42	
$\beta(-\omega,\omega,2\omega)\times 10^{-30}$	40,50	34,84	34,90	40,47	34,65	$25,9^a; 32,0^a; 34,5^a$

A tabela 4.3 mostram as mesmas grandezas apresentadas na tabela 4.2, agora para um comprimento de onda do laser incidente de 1064 *nm* (grandezas dinâmicas) que normalmente se aproxima do regime experimental de medidas. Os resultados mostram que aumentam dramaticamente as diferenças entre os métodos HF e TFD, sobretudo para as hiperpolarizabilidades. Como exemplo, o valor de β com função de base 6-311++G apresenta um aumento de 115,07%. Os valores do momento de dipolo e polarizabilidade não são afetados apreciavelmente devido a mudança de

cálculo estático para dinâmico.

A tabela 4.3 inclui também na última coluna, alguns resultados experimentais para a hiperpolarizabilidade da PNA. Os valores variam muito de acordo com metologia usada para obtenção das propriedades, como por exemplo o solvente. Os valores experimentais listados aqui variam de 25.9 esu, menor valor, a $34,5$ esu, o maior valor, o que dificulta a comparação numérica. Os resultados obtidos para o $\beta(-\omega,\omega,2\omega)$ com comprimento de onda 1064 nm, que está de acordo com as condições experimentais, a menos do solvente, apresentam melhor concordância com o limite superior $34,5$ (solvente metanol), observado para os cálculos realizados com o funcional B3LYP e bases 6-31++G e 6-311++G,sendo a última $\beta_{vec} = 35,96$ esu o mais próximo ($\beta_{vec} - \beta_{exp} = 1{,}46$ esu). A despeito da discussão apresentada anteriormente, embora a base 6-311++G (maior) apresente valor menor para $\beta(-\omega,\omega,2\omega)$ que o encontrado usando a base 6-31++G (menor), o primeiro está mais próximo do experimental.

Para o funcional PBE percebe-se o mesmo comportamento ao adicionar funções difusas e polarizadas, entretanto os resultados da hiperpolarizabilidade foram superestimados em relação ao funcional B3LYP, apresentando resultado acima dos valores experimentais.

Portanto a escolha das funções de bases são importantes, quando nosso objetivo é a melhor descrição possível do orbital molecular. Avaliando os resultados pode-se observar que houve boa concordância com resultados experimentais, e do ponto de vista teórico, concorda com o comportamento geral que mostra forte dependência da hiperpolarizabilidade com a correlação eletrônica, bem como, em relação a adição de funções difusas e polarizadas à função de base.

Os resultados mostram o mesmo comportamento já observado anteriormente, a inclusão das funções de base polarizadas reduzem os valores da hiperpolarizabilidade e a adição de bases difusas aumentam os valores da hiperpolarizabilidade, tanto para o funcional B3LYP quanto para o funcional PBE.

4.2 Chalcona

As Chalconas (1,3-difenil-2-propen-1-ona) pertence a família de compostos orgânicos, possuindo dois anéis aromáticos, unidos por um sistema de três carbonos, formando a conjugação eletrônica. Chalconas são compostos já conhecido na literatura devido suas aplicações em fármacos tais como, antidiabéticos [41], antineoplásicos [42], antihipertensivos [43], outras aplicações podem ser encontradas na referência[44]. As Chalconas também apresentam propriedades ópticas não lineares, como geração de segundo harmônico [45], devido sua conjugação eletrônica.

Shettigar *et al*[46], apresenta a Chalcona como um composto notável devido sua configuração, portanto é um bom candidato para aplicações em óptica não linear devido sua flexibilidade em adicionar grupos doadores e aceitadores, simetria molecular, comprimento da conjugação eletrônica, planaridade molecular e além disso apresenta uma síntese fácil.

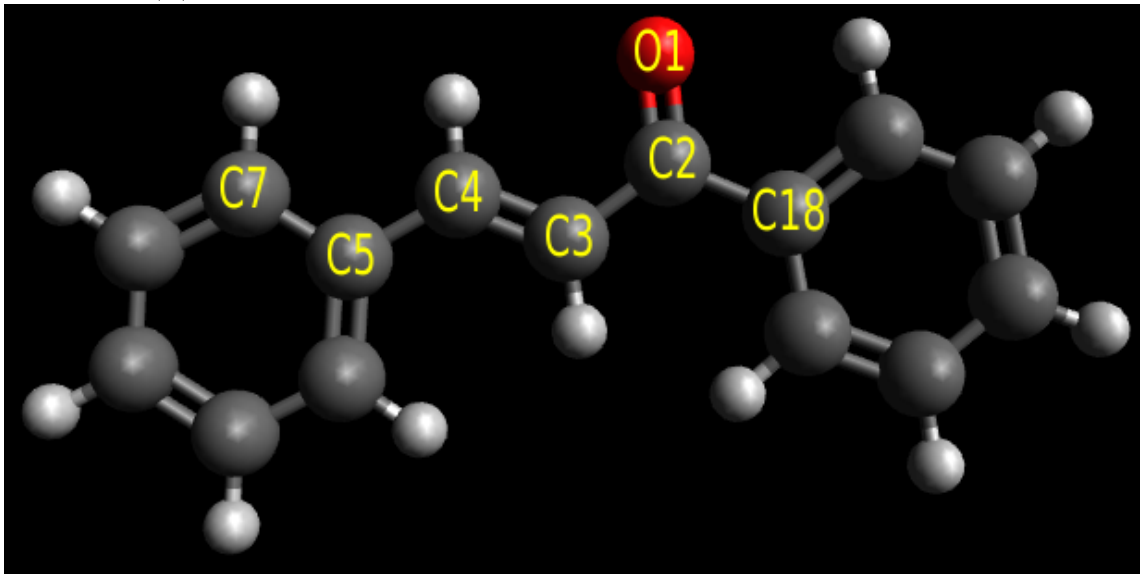
Neste trabalho está sendo adotado a Chalcona com dois anéis planares, ligadas por uma ponte conjugada, composta por três carbonos com objetivo de estimar os valores da hiperpolarizabilidade β, em específico o β_{vec}, comparando com resultados experimentais obtidos através de medidas de Espalhamento hiper-Rayleigh (HRS), realizado por um grupo de pesquisa da Universidade de Sergipe [47].

4.2.1 Propriedades geométrica

Para estudo da Chalcona, o ponto de partida foi a obtenção da estrutura, também desenhada e pré optimizada usando o aplicativo Avogadro. A geometria da Chalcona foi otimizadas nos funcionais B3LYP e PBE para várias combinações da base 6-31G. A Fig. 4.3 mostra a estrutura optimizada para o funcional B3LYP com a base 6-311++G.

Na literatura foi encontrado apenas um trabalho apresentando resultados experimentais para a distâncias interatômicas e ângulos para estrutura da Chalcona que está sendo utilizada neste trabalho, pois em geral, Chalcona e seus derivados são apresentados com grupos funcionais adicionados a fim de estudar o impacto que esses

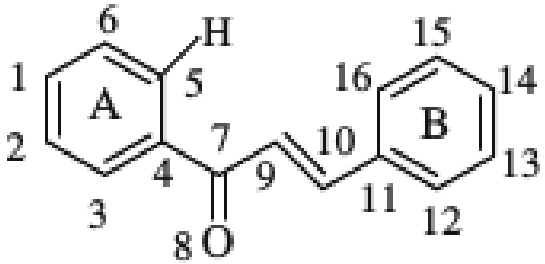
Figura 4.2: Chalcona optimizada utilizando o funcional B3LYP com a função de base 6-311++G



doadores e aceitadores podem gerar nos valores da hiperpolarizabilidade. Neste trabalho, a Chalcona foi adotada na forma mais básica, contendo apenas conjugação eletrônica. Estudos posteriores podem ser realizados adicionando grupos funcionais.

Xue e Gong realizaram um estudo teórico para Chalcona, onde selecionaram apenas parâmetros estruturais chaves da Chalcona a partir de cálculos TFD, comparando-os com resultados experimentais obtidos por Difração de Raio-X. A seleção desses parâmetros é apresentado conforme a referência[48].

Figura 4.3: Estrutura molecular da Chalcona [48].



Portanto, na tabela 4.4 apresenta-se os parâmetros chaves que podem ser comparados com os resultados teóricos obtidos neste trabalho.

Tabela 4.4: Principais distâncias interatômicas (Å) e os ângulos(°) para a Chalcona. Resultados experimentais obtidos na referência [48]

Ligações	d_{exp}	$d_{\text{Teórico}}$	Desvio(%)	Ângulos	A_{exp}	$A_{\text{Teórico}}$	Desvio(%)
$C_{18}-C_2$	1,496	1,505	0,59	$C_{27}-C_{18}-C_2$	117,6	117,6	0
C_2-O_1	1,224	1,265	3,24	$C_{18}-C_2-O_1$	120	119,5	0,41
C_2-C_3	1,478	1,485	0,47	$O_1-C_2-C_3$	119	120,7	1,4
C_3-C_5	1,346	1,361	1,1	$C_2-C_3-C_5$	125,2	120,5	3,75
C_5-C_7	1,462	1,469	0,47	$C_3-C_5-C_7$	127,1	127,7	0,46
				$C_5-C_7-C_8$	123,2	123,3	0,08

Os parâmetros estruturais obtidos por TFD da Chalcona mostraram concordância com os resultados experimentais. Para as distâncias interatômicas as diferença variam entre 0,47% e 3,24% e os ângulos apresentaram diferenças entre 0,08% a 3,75%.

4.2.2 Propriedades Óptica

Na seção anterior apresentou-se os resultados da hiperpolarizabilidade estática e dinâmica para a PNA, estes cálculos também foram realizados para a Chalcona, entretanto, nesta seção, os resultados serão apresentados apenas para hiperpolarizabilidade dinâmica, que são comparáveis aos dados experimentais. Além da hiperpolarizabilidade, o momento de dipolo e a polarizabilidade para a Chalcona são apresentados na tabela 4.5.

Para o β_{vec} dinâmico pode-se observar o mesmo comportamento para os níveis de cálculo(TFD e HF) quando adicionadas bases difusas e polarizadas.

Na referência [47] os autores afirmam que resultados com valores altos de hiperpolarizabilidade para Chalcona não é esperados, pois observa-se que apesar da Chalcona ser um composto com flexibilidade para adicionar grupos doadores e aceitadores, porém em sua forma básica apresenta apenas conjugação eletrônica, não possuindo a estrutura D-π-A.

A Chalcona apresenta uma propriedade muito importante para aplicação em óptica não linear, planaridade. Propriedade que tem sido apontada como fundamental

Tabela 4.5: Valores do momento de dipolo μ em *Debye*; polarizabilidade α em unidades atômicas (u.a.) e β_{vec} dinâmico em unidades eletrostáticas *esu*, para a Chalcona

HF						
	6-31++G	6-31++G*	6-31++G**	6-311++G	6-311++G**	
μ	3,82	3,48	14,94	3,80	3,43	
α	180,73	182,90	159,63	181,02	183,60	
$\beta(-\omega,\omega,0)\times10^{-30}$	6,81	5,59	1,98	6,84	5,31	
$\beta(-\omega,\omega,2\omega)\times10^{-30}$	9,27	7,59	3,16	9,29	7,21	
TFD - B3LYP						
	6-31++G	6-31++G*	6-31++G**	6-311++G	6-311++G**	Experimental
μ	3,54	3,29	14,06	3,55	3,24	
α	198,60	200,49	185,45	198,02	199,99	
$\beta(-\omega,\omega,0)\times10^{-30}$	14,76	12,74	7,19	14,78	12,22	
$\beta(-\omega,\omega,2\omega)\times10^{-30}$	24,80	21,16	14,85	24,69	20,18	25,4
TFD - PBE						
	6-31++G	6-31++G*	6-31++G**	6-311++G	6-311++G**	Experimental
μ	3,53	3,40	3,40	3,56	3,24	
α	210,54	215,59	215,59	208,54	212,01	
$\beta(-\omega,\omega,0)\times10^{-30}$	18,49	17,77	11,04	17,96	20,34	
$\beta(-\omega,\omega,2\omega)\times10^{-30}$	36,94	36,73	19,35	34,97	30,79	25,4

em materiais orgânicos com propriedade ópticas não lineares, principalmente em sistemas como a Chalcona que possui dois anéis, afetando a mobilidade eletrônica, influenciando momento de dipolo e hiperpolarizabilidade.

A tabela corrobora o que já discutiu-se anteriormente, a respeito da dependência da hiperpolarizabilidade ao ser adicionado funções polarizadas (*) e funções difusas (+) no funcional B3LYP. Nota-se que os valores da hiperpolarizabilidade com funções polarizadas reduziram cerca de 14,67% e 18,26%. Observa-se o mesmo comportamento para o funcional PBE, onde os valores da hiperpolarizabilidade reduziram em 0,57% e 13,57%.

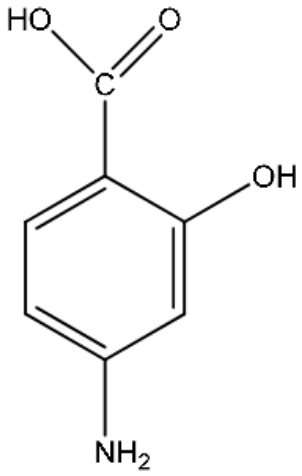
Os resultados obtidos para Chalcona são comparáveis a hiperpolarizabilidade obtida para a PNA, onde no funcional B3LYP, as funções de base 6-31++G e 6-311++G apresentam os maiores valores para a hiperpolarizabilidade e mais próximos do resultado experimental.

4.3 Salicilhidrazona do ácido malônico

Nesta seção apresenta-se um estudo sobre o salicilhidrazona do ácido malônico com o intuito de verificar as suas propriedades ópticas não lineares ainda não estudadas até o momento. Como já mencionado, propriedades, tais como, planaridade, presença de mecanismo push-pull e delocalização eletrônica, são características fundamentais para materiais candidatos a aplicações em óptica não linear. A presença de tais propriedades que serão discutidas aqui, além de outras, podem determinar a viabilidade e o interesse na síntese do composto para tal finalidade.

O composto é a base de ácido p-aminossalicílico (PAS) mostrado na figura 4.4, sintetizado em 1902 e tem sido utilizado como agente antituberculoso e contra inflamações associadas a complicações intestinais. A presença do ácido malônico forma a estrutura salicilhidrazona do ácido malônico, objeto de estudo desta dissertação.

Figura 4.4: Estrutura molecular do PAS.

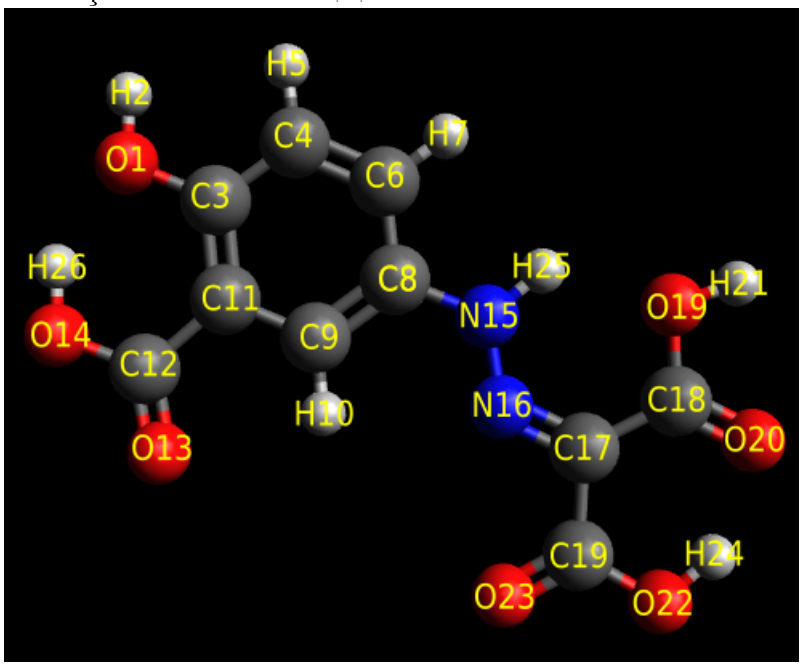


4.3.1 Propriedades geométricas

A figura 4.5 mostra possível estrutura geométrica do composto. A optimização geométrica segue o esquema realizado para a PNA e a Chalcona apresentadas nas seções anteriores. A figura refere-se à optimização via funcional B3LYP com a função de base 6-311++G.

Dentre os requisitos apresentados acima, o Salicilhidrazona do ácido malônico

Figura 4.5: Salicilhidrazona do ácido malônico optimizada utilizando o funcional B3LYP com a função de base 6-311++G



apresenta o mecanismo push-pull, na forma de grupos doadores ligado por conjugações eletrônicas a grupos aceitadores de elétrons. Estão presentes neste composto, quatro grupos funcionais doadores de elétrons, uma hidroxila (-OH) e três carboxila (-COOH), responsáveis por gerar assimetria molecular. A figura mostra estrutura planar, portanto, este composto preenche os requisitos dos compostos orgânicos para aplicação em óptica não-linear.

Aqui apresenta-se as distâncias interatômicas e ângulos da estrutura Salicilhidrazona do ácido malônico. Embora não existam resultados experimentais na literatura para comparação, os valores calculados podem servir como um banco de dados para futuros estudos experimentais do composto. Além disso, levando em conta que a base deste composto é uma estrutura já bem conhecida da literatura algumas comparações com esta estrutura podem servir também como guia e validação dos resultados teóricos.

Resultados teóricos para a base deste composto (PAS), apresentando uma pequena diferença geométrica, podem ser vistos na referência [49]. Neste trabalho, utilizou-se HF/6-31G* portanto, este foi adotado como referência para uma primeira

comparação com resultados aqui apresentados. Adotou-se como parâmetros chaves para as distâncias interatômicas $C_3 - O_1$, $C_3 - C_{11}$ e $C_{11} - C_{12}$, para os ângulos, adotou-se $O_1 - C_3 - C_{11}$, $C_3 - C_{11} - C_{12}$ e $C_{11} - C_{12} - O_{13}$. Comparando os resultados obteve-se a seguinte diferença para as ligações $\Delta_{(C_3-O_1)} = 0,0661$ Å, $\Delta_{(C_3-C_{11})} = 0,0103$ Å, $\Delta_{(C_{11}-C_{12})} = 0,022$ Å. Os ângulos apresentaram uma diferença de $\Delta_{(O_1-C_3-C_{11})} = 7,21^o$, $\Delta_{(C_3-C_{11}-C_{12})} = 0,41$ e $\Delta_{(C_{11}-C_{12}-O_{13})} = 2,5$. Percebe-se que as ligações carbono-carbono apresentou-se razoavelmente boa concordância, a diferença apresentada para os ângulos em $O_1 - C_3 - C_{11}$, é justificável pela pequena diferença geométrica entre os compostos adotados.

4.3.2 Propriedades Ópticas

Finalmente, a partir da estrutura optimizada foram calculadas as propriedades NLO para o salicilhidrazona do ácido malônico. Na tabela 4.6 são apresentados os valores para o momento de dipolo, polarizabilidade e para hiperpolarizabilidade dinâmica para o composto salicilhidrazona do ácido malônico. Como antes, os cálculos foram realizados para os métodos HF e TFD nos dois funcionais e as várias funções de base.

Com base nas seções anteriores tem-se observado que, do ponto de vista computacional, o funcional B3LYP adicionado as funções de base difusas (+, ++) apresentaram os resultados que mais se aproximam dos resultados experimetais, contudo o funcional PBE tem superestimado os resultados da hiperpolarizabilidade, esse comportamento foi observado tanto para PNA, quanto para Chalcona. Sobre as diferenças em níveis de cálculo HF e TFD (B3LYP e PBE) o Salicilhidrazona do ácido malônico apresentou o mesmo comportamento, entretanto ao serem adicionados funções difusas e polarizadas observou-se um comportamento diferente desse *trend*.

Os resultados obtidos na tabela 4.6 corroboram com a sensibilidade da hiperpolarizabilidade em relação a correlação eletrônica, tomando o funcional B3LYP e Hartree Fock, observou-se uma diferença de $\beta_{B3LYP} - \beta_{HF} = 13,22\ esu$, portanto, o efeito da correlação eletrônica no funcional B3LYP induz um aumento significativo

Tabela 4.6: Valores do momento de dipolo μ em *Debye*; polarizabilidade α em unidades atômicas (u.a.) e β_{vec} dinâmico em unidades eletrostáticas *esu*, para o salicilhidrazona do ácido malônico.

HF					
	6-31++G	6-31++G*	6-31++G**	6-311++G	6-311++G**
μ	16,12	14,94	14,92	16,03	14,82
α	154,33	159,35	159,80	155,53	160,67
$\beta(-\omega,\omega,0)\times10^{-30}$	1,41	1,99	1,96	1,62	2,29
$\beta(-\omega,\omega,2\omega)\times10^{-30}$	2,38	3,18	3,15	2,62	3,57
TFD - B3LYP					
	6-31++G	6-31++G*	6-31++G**	6-311++G	6-311++G**
μ	15,45	14,48	14,06	15,41	14,37
α	180,33	184,97	185,45	181,22	185,93
$\beta(-\omega,\omega,0)\times10^{-30}$	7,48	8,29	7,80	7,77	8,81
$\beta(-\omega,\omega,2\omega)\times10^{-30}$	15,56	17,23	17,28	15,91	18,20
TFD - PBE					
	6-31++G	6-31++G*	6-31++G**	6-311++G	6-311++G**
μ	14,72	13,76	13,69	14,06	13,63
α	191,53	196,07	196,59	196,59	197,03
$\beta(-\omega,\omega,0)\times10^{-30}$	8,20	9,03	7,19	8,53	9,64
$\beta(-\omega,\omega,2\omega)\times10^{-30}$	22,40	24,21	24,21	22,82	25,63

para hiperpolarizabilidade.

Observa-se que o momento de dipolo sofre pouca variação de um funcional para outro, mesmo quando calcula-se a propriedade no modo estática ou dinâmica. Na tabela 4.6 observou-se um valor muito elevado para o momento de dipolo quando comparado com os obtidos para PNA e a Chalcona, um aumento de 47,22% e 77,85% respectivamente para B3LYP/6-311++G.

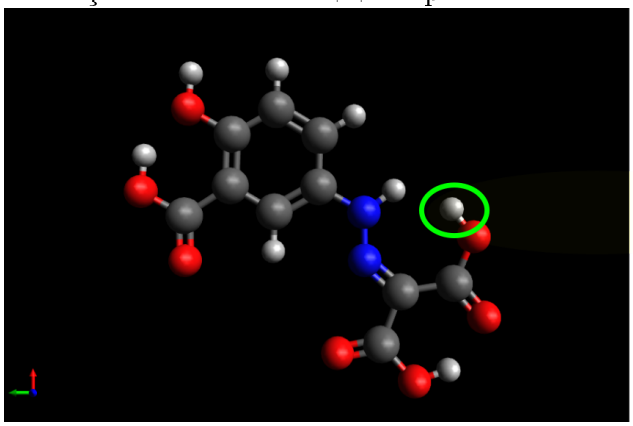
O primeiro efeito notável devido a diferença entre os funcionais pode ser visto no cálculo da polarizabilidade, pois os funcionais B3LYP e PBE possuem diferentes maneiras de tratar a densidade eletrônica, observou-se uma diferença de $\alpha_{PBE} - \alpha_{B3LYP} \sim 12,37\ (u.a.)$.

Para a PNA e Chalcona, observou-se que ao adicionar funções difusas (+, ++) os valores da hiperpolarizabilidade crescem, porém quando são adicionadas as funções polarizadas, os valores decrescem, entretanto observou-se um comportamento diferente para o Salicilhidrazona do ácido malônico. A tabela 4.6 mostra que os valores

da hiperpolarizabilidade crescem com as funções polarizadas e diminuem com as funções difusas. As funções de base que apresentaram maiores valores para hiperpolarizabilidade foram as bases 6-31++G** e 6-311++G** tanto para o funcional B3LYP quanto para o funcional PBE. Tendo em vista que salicilhidrazona do ácido malônico, mesmo possuindo conjugação eletrônica, não apresentou resultados para hiperpolarizabilidade maiores que a PNA e Chalcona, devido a ausência de grupos doadores, portanto, não caracterizando o mecanismo push-π-pull.

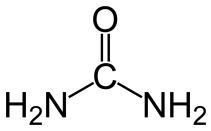
No processo de optimização da geometria do composto salicilhidrazona do ácido malônico mostram duas possíveis estruturas, a primeira estrutura possível é apresentada na fígura 4.5 e segunda estrutura possível apresentada na fígura 4.6, cuja energias estão próximas, contudo, com impacto considerável nas propriedades NLO do composto. A diferença em relação ao composto inicialmente apresentado, é mostrado em destaque na figura 4.6. A título de comparação, as energias serão apresentadas e discutidas posteriormente em uma análise em separado para os compostos estudados.

Figura 4.6: Salicilhidrazona do ácido malônico(2) optimizado utilizando o funcional B3LYP com a função de base 6-311++G apresentando $\Delta E = 0,825\ eV$.



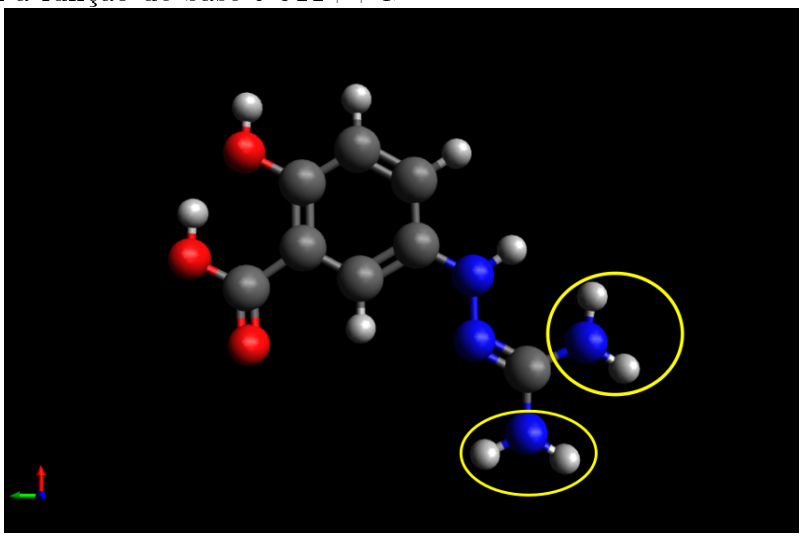
Buscando melhores aplicações do composto salicilhidrazona do ácido malônico, foi realizado um estudo adicionando grupos doadores (π-doador). O grupo escolhido foi uma diamida, um derivado da ureia, possuindo dois grupos NH_2, apresentada na figura 4.7, formando salicilhidrazona do ácido carbonico, apresentado na fígura 4.8.

Figura 4.7: Estrutura molecular da ureia.



A figura 4.8 mostra a estrutura modificada e optimizada, obtida por funcional B3LYP com a função de base 6-311++G. A figura também apresenta em destaque as modificações em relação à figura 4.5.

Figura 4.8: Salicilhidrazona do ácido carbonico optimizada utilizando o funcional B3LYP com a função de base 6-311++G



A partir das estruturas optimizadas foram calculadas as propriedades NLO para os compostos propostos. Na tabelas 4.7 são apresentados os valores da energia e a hiperpolarizabilidade para cada composto. Os resultados obtidos anteriormente confirmam que o funcional B3LYP e a base 6-311++G produziram melhores resultados, razoavelmente comparaveis com dados experimentais, portanto nesse momento será apresentado a energia e hiperpolarizabilidade apenas para esse funcional e base.

Calculou-se a hiperpolarizabilidade do composto salicilhidrazona do ácido carbonico, porém os grupos não produziram aumento considerável nos resultados da hiperpolarizabilidade, fornecendo até mesmo abaixo dos valores encontrados para a estrutura original.

Utilizando o Avogadro observou-se que modificando a posição relativa do átomo

Tabela 4.7: Energia total dos compostos em unidades de Hartree e valores da hiperpolarizabilidade em unidades eletrostáticas(esu).

Composto	Energia(H)	$\beta(-\omega,\omega,2\omega)\times 10^{-30}$
Fenilhidrazonopropanodinitrilas [50]	-679,992	
Salicilhidrazona do ácido malônico(1)	-1021,908	17,28
Salicilhidrazona do ácido malônico(2)	-1021,878	27,21
Salicilhidrazona do ácido carbonico	-755,510	9,19

H_{21} produz uma mudança no momento de dipolo. Esta variação no valor do momento de dipolo está associada a uma mudança na ligação N15-N16-C17, cujo ângulo passa de $125,4^{o}$ para $132,2^{o}$. Portanto, observou-se que a geometria do composto afeta significativamente os resultados da hiperpolarizabilidade, pois a mudança desse átomo de hidrogênio na estrutura do composto está favorecendo a delocalização eletrônica, aumentando a transferência de carga, propriedade fundamental em NLO. Embora o composto salicilhidrazona do ácido malônico(2) apresentou resultados melhores, entretanto movendo o átomo H_{21} para próximo do H_{25} resultará em uma repulsão das núvens eletrônicas, podendo não favorecer a estrutura em um posterior estudo experimental.

Por fim, tendo em vista a síntese do composto estudado, espera-se que a energia total calculada seja comparável a energia de compostos já estudados teórica e experimentalmente, portanto, a energia total do composto, quando comparado com outros já sintetizados, fornecerá indícios da possibilidade e custo de síntese do novo composto. Para este estudo, recorreu-se ao composto fenilhidrazonopropanodinitrilas, cuja energia total calculada é $E_h = -679,992$. A tabela 4.7 mostra os valores de energia total dos compostos estudados neste trabalho. Tanto o composto Salicilhidrazona do ácido malônico(1), quanto a segunda estrutura possível apresentam energias totais menores que o composto referência sendo $E_h = -1021,908$, $E_h = -1021,878$ e $E_h = -755,510$, respectivamente.

Embora a estrutura salicilhidrazona do ácido malônico tenha apresentado valor de hiperpolarizabilidade consideravelmente maior que q do composto alvo, sua ener-

gia total está 0,816 eV acima da estrutura de menor energia do salicilhidrazona do ácido malônico. Com base no critério energético, do ponto de vista computacional, a síntese do composto Salicilhidrazona do ácido malônico, é mais favorável quando comparado com o composto referência fenilhidrazonopropanodinitrilas, embora a estrutura com maior hiperpolarizabilidade seja menos favorável energeticamente.

Capítulo 5

Conclusão

5.1 Conclusão

Neste trabalho apresentou-se um estudo das propriedades ópticas lineares (momento de dipolo, polarizabilidade) e não lineares (hiperpolarizabilidade) de moléculas orgânicas, PNA, Chalcona e a salicilhidrazona do ácido malônico. A PNA é um composto muito estudado, utilizado como referência, a Chalcona com estrutura básica, sem substituintes e um composto proposto, e a salicilhidrazona do ácido malônico, para o qual não há resultados na literatura.

Apresentou-se resultados para a PNA e a Chalcona, aqui usadas como referência para a hiperpolarizabilidade na obtenção de novos compostos com propriedades não lineares. Para a PNA e a Chalcona, obteve-se boa concordância com resultados experimentais, tanto para parâmetros geométricos quanto para os valores de hiperpolarizabilidade, quando se utilizou o funcional correlação e troca B3LYP e conjunto de orbitais contidos na base 6-311++G, indicando que este possa ser usado como nível de cálculo adequado para descrição das propriedades estruturais e ópticas destes compostos. Cálculos realizados com o funcional PBE superestimaram os resultados das hiperpolarizabilidades dos dois compostos.

É apresentado uma comparação de momento de dipolo, polarizabilidade e hiperpolarizabilidade para os três composto, onde os resultados não apresentam diferença

considerável entre DFT e HF quando observado momento de dipolo e polarizabilidade. Entretanto, observou-se a importância da inclusão da correlação eletrônica, onde os resultados obtidos por DFT, utilizando funcional B3LYP, apresentou resultados próximos aos resultados obtidos experimentalmente. Para a PNA e Chalcona foi observado que a polarizabilidade e hiperpolarizabilidade são sensíveis ao método.

No estudo da salicilhidrazona do ácido malônico observou a dependência da inclusão da correlação eletrônica, entretanto os resultados obtidos não foram de mesma ou maior intensidade que a PNA e Chalcona, portanto, trocou grupos retiradores por grupos doadores, derivados da ureia e alterou-se a geometria de um hidrogênio, H21, e o resultado da hiperpolarizabilidade para o salicilhidrazona do ácido malônico(2) se mostrou próximo dos compostos referências.

Para trabalhos futuros os resultados teóricos obtidos neste trabalho podem servir com um guia em busca de resultados experimentais.

Referências

[1] MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. Nature, v. 187, n. 4736, p. 493–494, 1960.

[2] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peter and G. Weinreich, Phys. Rev. Lett., 7,118(1961)

[3] R.W.Boyd, Nonlinear Optics, third edition, Academic, (2008)

[4] Karne, A. S.; Vaval, N.; Pal, S.; Vásquez-Pérez, J. M.; Köster, A. M.; Calaminici, P.Systematic Comparison of DFT and CCSD Dipole Moments, Polarizabilities and Hyperpolarizabilities Chem. Phys. Lett. 2015, 635, 168–173

[5] J.L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, Chem. Rev. 94, 243(1994).

[6] S. Suresh, D. Arivuoli, Rev. Adv. Mater. Sci. 30 (2012) 243.

[7] LABIDI, N.S. Semi empirical and Ab initio methods for calculation of polarizability (β) and the hyperpolarizability () of substituted polyacetylene chain. Arabian Journal of Chemistry (2012)

[8] Kanis, D.R., Ratner, MA., Marks, T.J., 1994. Chem. Rev. 94, 195.

[9] Prasad, P.N., Williams, D.J., 1991. Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers. Wiley, New York.

[10] J. Kerr, Phil. Mag. J. Sc., 50, 337(1875)

[11] J. Bruhl, Justus Leibig's Ann. Chem., 235, 1(1886)

[12] MENDONÇA, C. R.; MISOGUTI, L.; DALL' AGNOL, F. F.; ZILIO, S. C. Demonstração de um efeito óptico não-linear utilizando a técnica de varredura-z em uma amostra de chá chinês. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 21, n. 2, p. 272-279, 1999.

[13] G. C. Baldwin, An Introduction to Nonlinear Optics (Plenum, New York,1969).

[14] ZILIO, S. C. Óptica Moderna: Fundamentos e Aplicações. [S.l.]: Instituto de Física de São Carlos, 2009.

[15] MACHADO, Ana Elizabete de A.; GAMA, Alfredo Arnóbio de S. da. Enhanced optical nonlinearities in push-pull organic systems with polyenic-mesoionic ring mixed bridges. J. Braz. Chem. Soc., São Paulo , v. 19, n. 7, p. 1381-1387, 2008 .

[16] de Wergifosse M, Champagne B (2011) Electron correlation effects on the first hyperpolarizability of push-pull -conjugated systems. J Chem Phys 134:74113,

[17] K.M. Nalin de Silva. J. Mol. Struct. THEOCHEM, 725 (2005), pp. 243–246

[18] X. Lü, X. Mou, J. Wu, D. Zhang, L. Zhang, F. Huang, F. Xu, S. Huang, Adv. Funct. Mater., 2010, 20, 509-515.

[19] L. Sun, J. Bolton, J. Phys. Chem. 2006, 100, 4134.

[20] R. Gao, J. Stark, et al., J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2002, 148, 387.2002.

[21] SANT'ANNA, C. M. R., Métodos de Modelagem Molecular para Estudo e Planejamento de Compostos Bioativos: Uma Introdução. Revista Virtual de Química, 1, 49-57, 2009

[22] COELHO, Lilian Weitzel et al . Molecular mechanics application in inorganic Chemistry. Quím. Nova, São Paulo, v. 22, n. 3, June 1999. Acessado em 08 Abril. 2015. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40421999000300018.

[23] DUARTE, Hélio Anderson. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. Quím. Nova, São Paulo , v. 24, n. 4, p. 501-508, Aug. 2001.

[24] Morgon, N. H.; Custodio, R.; Quim. Nova 1995, 18, 44.

[25] Tsipis, A. C. DFT Flavor of Coordination Chemistry. Coord. Chem. Rev. 2014, 272, 129.

[26] FREITAS, Luiz Carlos Gomide. Prêmio Nobel de Química em 1998: Walter Kohn e John A. Pople. Quím. Nova, São Paulo, v. 22, n.2, p.293-298, Apr.1999.

[27] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. 136, B864 (1964).

[28] W. Kohn and L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. A, 140, 1133-1138. 1965.

[29] CAPELLE, Klaus. A bird's-eye view of density-functional theory. Braz. J. Phys., São Paulo,v.36,n.4a,p.1318-1343,Dec.2006.

[30] A. Willetts, J.E. Rice, D.M. Burland, D.P. Shelton, J. Chem.Phys. 97 (1992) 7590.

[31] S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, E. J. Baerends, A density functional theory study of frequencydependent polarizabilities and Van der Waals dispersion coefficients for polyatomic molecules, J. Chem. Phys. 103 (1995) 9347-9354.

[32] GAUSSIAN. POLAR. Disponível em:<http://gaussian.com/polar/>. Acesso dia 02/01 às 1h41min.

[33] G.F. Jasmine, M. Amalanathan, S.D.D. Roy, Molecular structure and charge transfer contributions to nonlinear optical property of 2-methyl-4-nitroaniline: a DFT study, J. Mol. Struct. 1112 (2016) 63-70.

[34] P. Katttz, E.A. Donley, D.P. Shelton, J. Chem. Phys. 108 (1998) 849.

[35] G. C. Yang, S. Q. Shi, W. Guan, L. Fang and Z. M. Su, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 2006, 773, 9–14.

[36] CLAYS, Koen; PERSOONS, Andre. Hyper-rayleigh scattering in solution. Physical review letters, , v. 66, n. 23, jun. 1991.

[37] KARNA, Shashi P.; PRASAD, Paras N. Nonlinear optical properties of pnitroaniline: An ab initio timedependent coupled perturbed Hartree–Fock study. The Journal of Chemical Physics, v. 94, n. 1171, 1991.

[38] E. Kavitha, N. Sundaraganesan and S. Sebastian, Indian J. Pure Appl. Phys., 2010, 48, 20–30.

[39] CALAMINICI, P.; JUG, K.; KÖSTER, A. M.. Density functional calculations of molecular polarizabilities and hyperpolarizabilities. Journal of chemical physics, , v. 109, n. 18, nov. 1998.

[40] M. Stihelin, D.M. Burland and J.E. Rice - Solvent dependence of the second order hyperpolarizability in p-nitroaniline

[41] E.J. Bak, H.G. Park, C.H. Lee, T. Lee, G. Woo, Y. Na, Y. Yoo, J. Cha, Effects of novel chalcone derivatives on a -glucosidase, dipeptidyl peptidase-4, and adipocyte differentiation in vitro, BMB Reports.

[42] L.B. Salum, W.F. Altei, L.D. Chiaradia, M.N.S. Cordeiro, R.R. Canevarolo, C.P.S. Melo, E. Winter, B. Mattei, H.N. Daghestani, M.C. Santos-Silva,T.B. Creczynski-Pasa, R.A. Yunes, J.A. Yunes, A.D. Andricopulo, B.W. Day, R.J. Nunes, A. Vogt, Cytotoxic 3, 4, 5- trimethoxychalcones as mitotic arresters and cell migration inhibitors, Eur. J. Med. Chem. 63 (2013) 501e510.

[43] S.N.A. Bukhari, A.M. Butt, M.W.B. Amjad, A. Ahmad, V.H. Shah, A.R. Trivedi, Synthesis and evaluation of chalcone based pyrimidines as angiotensin converting enzyme inhibitors, Pak. J. Pharm. Sci. 16 (21) (2013) 1368e1372.

[44] DK, Mahapatra; V, Asati; SK., Bharti. Chalcones and their therapeutic targets for the management of diabetes: structural and pharmacological perspectives.. European journal of medicinal chemistry, Cidade, v. 92, n.11, p. 839–865, mai. 2016.

[45] KIRAN, M. S. et al. Second- and third-order nonlinear optical properties of bis-chalcone derivatives. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 290 (2014) 38–42.

[46] SHETTIGARA, S. et al. Studies on nonlinear optical parameters of bis-chalcone derivatives doped polymer. Polymer, Cidade, v. 47, n. 10, p. 3565–3567, mai. 1992.

[47] Santos, Francisco de Assis. Estudo de propriedades ópticas de moléculas de chalconas. 2015. 68 f. Dissertação(Pós-Graduação em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2015.

[48] Yunsheng Xue, Xuedong Gong - XUE, Yunsheng; GONG, Xuedong. The conformational, electronic and spectral properties of chalcones: a density functional theory study. Journal of molecular structure: theochem, Cidade, v. 901, p. 226–231, mai. 2009.

[49] VARGHESEA, H. T. et al. Ir, raman and sers studies of methyl salicylate . Spectrochimica acta part a: molecular and biomolecular spectroscopy, Cidade, v. 66, n.11, p. 959–963, abr. 2007.

[50] ROMUALDO, L. L.; BESSLER, K. E.; DEFLON, V. M.; NIQUET, E. On the coordination behaviour of phenylhydrazonepropanedinitriles: preparation and structural characterization of silver(I) complexes. Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie (1950), Germany, v. 628, n. 5, p. 1098-1103, 2002.