



UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E
TECNOLÓGICAS
COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO*
SENSU EM CIÊNCIAS MOLECULARES

EDER DE PAULA BENTO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS E ÓPTICAS NÃO
LINEARES DO COMPOSTO 4-(4-METOXIFENIL)-3,4-DIIDRO-2-
CROMENONA**

ANÁPOLIS – GO
2015

EDER DE PAULA BENTO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES
GEOMÉTRICAS E ÓPTICAS NÃO
LINEARES DO COMPOSTO 4-(4-
METOXIFENIL)-3,4-DIIDRO-2-
CROMENONA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares, da Universidade Estadual de Goiás, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Área de Concentração: Físico - Química.

Orientador: Prof. Dr. Ademir João Camargo

ANÁPOLIS – GO
2015

ESTUDO DAS PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS E ÓPTICAS NÃO
LINEARES DO COMPOSTO 4-(4-METOXIFENIL)-3,4-DIIDRO-2-
CROMENONA

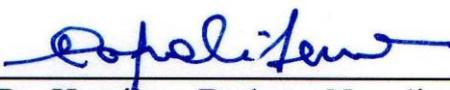
EDER DE PAULA BENTO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada em 30/04/2015 por:



Prof. Dr. Ademir João Camargo (UEG)



Prof. Dr. Hamilton Barbosa Napolitano (UEG)



Prof. Dr. Valter Henrique Carvalho Silva (UEG)

ANÁPOLIS – GO
ABRIL 2015

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela dádiva da sabedoria ao compreender que nenhum ensinamento é completo ou imutável.

Ao apoio incondicional de minha família como um todo, incentivando nessa caminhada, principalmente ao meu amigo e irmão Eber da Veiga Moraes Filho pelo apoio intelectual.

Agradeço de maneira muito especial aos meus pais João Alves Bento e Sandra Valéria de Paula Bento pelos esforços constantes ao me oferecer tão boas condições de vida. À minha querida esposa Simone Francisca Ribeiro Bento e filhos Arthur Ribeiro Bento e Nicolly Ribeiro Bento pela frequente inspiração e carinho.

Aos colegas da Escola Municipal Afonsina Mendes do Carmo e da Faculdade Anhanguera de Anápolis pela compreensão e torcida.

À Universidade Estadual de Goiás (UEG), pela oportunidade de realizar este sonho, através do grupo de Mestrado em Ciências Moleculares, Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis (QTEA) e de todo o corpo docente do programa que tive o apoio institucional necessário para realizar este trabalho. Dentre os excelentes professores que tive, agradeço ao Dr. Gilberto Lúcio Benedito de Aquino e ao Dr. Hamilton Barbosa Napolitano por disponibilizarem a molécula por mim estudada, bem como ao Dr. Valter Henrique Carvalho Silva por excelentes sugestões para a evolução de minha pesquisa.

Ao governo estadual que através da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG) fomentou os nossos esforços.

E por fim, agradeço a meu professor-orientador e amigo Dr. Ademir João Camargo pela paciência e fé em minha capacidade.

*Dedico este trabalho, ao meu pai, herói e baluarte, João Alves Bento.
Sem ele ao meu lado nunca teria galgado mais esse degrau!*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Formação das diidrocumarinas.....	11
Figura 1.2 - Representação da estrutura espacial de duas moléculas do composto MDC, indicando a não planaridade bem como a respectiva estrutura plana.....	12
Figura 4.1 - Representação numerada da fórmula estrutural plana do composto MDC para comparação com os dados coletados na forma de tabelas em apêndice.....	39
Figura 5.1 - <i>Overlay</i> comparativo das estruturas espaciais do MDC em todas as otimizações, B3LYP/6-31G (A), B3LYP/6-311++G(2d,p) (B), MP2/6-31G (C) e MP2/6-311++G(2d,p) (D).....	44
Figura 5.2 - Diagrama tipo ORTEP de uma molécula de MDC mostrando os elipsóides de vibração térmicas. Os átomos de hidrogênio são representados como esferas de raio arbitrário.....	46
Figura 5.3 - Representação gráfica das distâncias de ligação, dado em Å, da molécula experimental, comparados às distâncias de ligação das moléculas obtidas por otimização, sendo B3LYP/6-31-G (Calculado 1), B3LYP/6-311++G(2d,p) (Calculado 2), MP2/6-31G (Calculado 3) e MP2/6-311++G(2d,p) (Calculado 4).....	48
Figura 5.4 - Representação plana do movimento libracional existente no eixo de quiralidade presente no carbono 4, com a indicação do sentido de movimento.....	49
Figura 5.5 - Representação gráfica dos ângulos entre ligações da molécula experimental comparados aos ângulos entre ligações das moléculas obtidas por otimização, sendo B3LYP/6-31-G (Calculado 1), B3LYP/6-311++G(2d,p) (Calculado 2), MP2/6-31G (Calculado 3) e MP2/6-311++G(2d,p) (Calculado 4).....	50

Figura 5.6 - Representação gráfica dos ângulos diedrais, para os átomos não hidrogenóides, da molécula experimental comparados aos da molécula obtida por otimização, utilizando B3LYP/6-31-G (Calculado 1), B3LYP/6-311++G(2d,p) (Calculado 2), MP2/6-31G (Calculado 3) e MP2/6-311++G(2d,p) (Calculado 4).....	52
Figura 5.7 - Vetor momento dipolo em diversas perspectivas para evidenciar por diversas imagens a pouca variação do momento dipolo em relação ao eixo Z.....	54
Figura 5.8 - Representação, por números e cores, das cargas de Mulliken para o composto MDC, otimizado em B3LYP/6-311++G(2d,p).....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Momento de dipolo elétrico do MDC.....	53
Tabela 5.2 – Componentes de Polarizabilidade Linear do MDC.....	56
Tabela 5.3 – Componentes de Hiperpolarizabilidade de 1ª ordem do MDC..	58
Tabela 5.4 - Componentes de Hiperpolarizabilidade de 2ª ordem do MDC...	60
Tabela A1 - Distância de ligação, d (Å), otimizados por B3LYP/6-31-G do MDC.....	73
Tabela A2 - Distância de ligação, d (Å), otimizados por B3LYP/6-311++G(2d,p) do MDC.....	74
Tabela A3 - Distância de ligação, d (Å), otimizados por MP2/6-31-G do MDC.....	76
Tabela A4 - Distância de ligação, d (Å), otimizados por MP2/6-311++G(2d,p) do MDC.....	77
Tabela B1 - Ângulos de ligação, θ (°), otimizados por B3LYP/6-31-G do MDC.....	79
Tabela B2 - Ângulos de ligação, θ (°), otimizados por B3LYP/6-311++G(2d,p) do MDC.....	82
Tabela B3 - Ângulos de ligação, θ (°), otimizados por MP2/6-31-G do MDC.....	85
Tabela B4 - Ângulos de ligação, θ (°), otimizados por MP2/6-311++G(2d,p) do MDC.....	88
Tabela C1 - Ângulos diedrais, θ_{tor} (°), otimizados por B3LYP/6-31-G do MDC, com valores exatamente iguais aos coletados no GaussView3.0.....	91

Tabela C2 - Ângulos diedrais, θ'_{tor} (°), otimizados por <i>B3LYP/6-31-G</i> do MDC e corrigidos em uma volta (360°).....	92
Tabela C3 - Ângulos diedrais, θ_{tor} (°), otimizados por <i>B3LYP/6-311++G(2d,p)</i> do MDC, com valores exatamente iguais aos coletados no GaussView3.0.....	93
Tabela C4 - Ângulos diedrais, θ'_{tor} (°), otimizados por <i>B3LYP/6-311++G(2d,p)</i> do MDC e corrigidos em uma volta (360°).....	94
Tabela C5 - Ângulos diedrais, θ_{tor} (°), otimizados por <i>MP2/6-31G</i> do MDC, com valores exatamente iguais aos coletados no GaussView3.0.....	95
Tabela C6 - Ângulos diedrais, θ'_{tor} (°), otimizados por <i>MP2/6-31G</i> do MDC e corrigidos em uma volta (360°).....	96
Tabela C7 - Ângulos diedrais, θ_{tor} (°), otimizados por <i>MP2/6-311++G(2d,p)</i> do MDC, com valores exatamente iguais aos coletados no GaussView3.0.....	97
Tabela C8 - Ângulos diedrais, θ'_{tor} (°), otimizados por <i>MP2/6-311++G(2d,p)</i> do MDC e corrigidos em uma volta (360°).....	98

LISTA DE ABREVIATURAS

CIF - *Crystallographic Information File*

DFT – *Density functional theory*

DRX – Difração de Raios X

FAPEG - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás.

GGA - *Generalized Gradient Approximation.*

GTFs - *Gaussian-Type Functions*

HF - Hartree-Fock

KS – Khon-Sham

LASER – *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*

LDA - *Local Density Approximation.*

MBPT – *Many-Body Perturbation Theory*

MDC – 4-(4-metoxifenil)-3,4-diidro-2-cromenona

MP - Møller-Plesset

MP2 - *Second-Order Møller-Plesset*

ONL – Óptica não-linear

ORTEP - Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot

PONL – Propriedades ópticas não-lineares

QTEA - Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis

RESUMO

A fotônica é um ramo multidisciplinar com enormes perspectivas de aplicação na sociedade. Atualmente, a busca de compostos orgânicos aplicáveis à fotônica é movida pela facilidade de se estudar, sintetizar, modificar e beneficiar estruturas orgânicas que apresentem propriedades ópticas não lineares, as quais são geradas pela incidência de feixes de luz de alta intensidade gerando comportamentos não harmônicos da nuvem eletrônica. Foi realizado um estudo das propriedades geométricas e ópticas não lineares para uma molécula de 4-(4-metoxifenil)-3,4-diidro-2-cromenona a partir de sua otimização em dois níveis de teoria, B3LYP e MP2, com dois tipos de funções de base, 6-31G e 6-311++G(2d,p). A partir dos resultados, comprovou-se o ótimo grau de equivalência entre os níveis teóricos e ainda da superioridade da base polarizada e difusa. Constatou-se também, devido as características estruturais desfavoráveis, a pequena tendência na aplicabilidade fotônica ao apresentar valores modestos de hiperpolarizabilidade de 1^a e 2^a ordens.

Palavras-chaves: Fotônica. Propriedades geométricas. Propriedades ópticas não lineares. DFT/MP2.

ABSTRACT

Photonics is a multidisciplinary field with huge prospects of application in society. Currently, the search for organic compounds applicable to photonics is driven by ease of study, synthesize, modify and benefit organic structures of a non-linear optical properties, which are generated by the incidence of high intensity light beams generating non-harmonic behavior of electron cloud. We conducted a study of the geometric and nonlinear optical properties to a molecule of 4-(4-methoxyphenyl)-3,4-dihydro-2-cromenona from its optimization in two levels of theory, B3LYP and MP2, with two types base functions 6-31G and 6-311++G(2d, p). From the results it was shown the great degree of equivalence between the theoretical levels and even the superiority of polarized and diffuse basis. It was also due to unfavorable structural characteristics, the small trend in photonics applicability to the present modest values of hyperpolarizability 1st and 2nd orders.

Keywords: *Photonics. Geometric properties. Nonlinear optical properties. DFT/MP2.*

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	10
CAPÍTULO 2 – PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES.....	14
CAPÍTULO 3 – MÉTODOS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL.....	21
3.1 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPEINHEIMER.....	22
3.2 A APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK.....	23
3.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	31
3.4 FUNÇÕES DE BASE.....	35
CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA COMPUTACIONAL.....	38
4.1 FUNCIONAL DE TROCA E CORRELAÇÃO HÍBRIDO	
B3LYP.....	40
4.2 TEORIA DE PERTURBAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM	
MØLLER-PLESSET (MP2).....	40
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1 PARÂMETROS GEOMÉTRICOS.....	44
5.1.1 Distância de Ligação.....	45
5.1.2 Ângulo de Ligação.....	49
5.1.3 Ângulo Diedral.....	50
5.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES.....	53
5.2.1 Momento de Dipolo Elétrico.....	53
5.2.2 Polarizabilidade Linear (α) e suas componentes.....	56
5.2.3 Hiperpolarizabilidade de primeira ordem (β) e suas	
componentes.....	57

5.2.4 Hiperpolarizabilidade de segunda ordem (γ) e suas componentes.....	59
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO.....	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
APÊNDICE	73

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da humanidade, o desenvolvimento das civilizações está atrelado ao desenvolvimento de novos materiais. No passado, o homem tentou criar novos materiais que mudassem sua vida. Esses materiais eram produzidos a partir de substâncias que possuíam propriedades físicas e químicas já conhecidas. No século XXI tem-se concebido materiais cujo comportamento tem sido previsto por ocasião da fabricação da substância que o compõe, possibilitando aplicações tecnológicas de alta precisão. (BASS et al., 2009) O número de pessoas com acesso às informações têm aumentado dia após dia. A necessidade crescente de armazenamento, transmissão e processamento dessas informações tem cobrado um maior desenvolvimento na área das telecomunicações e dessa forma observa-se a ampliação da Eletrônica para a Fotônica. (BREITZER et al., 1999)

A Fotônica é a ciência da geração, emissão, transmissão, modulação, processamento, amplificação e detecção da luz, com boas perspectivas de aplicação multidisciplinar na área de informação. Ela otimiza a informação processada porque não há interferências com outras ondas eletromagnéticas e assim apresenta maior eficiência de resposta, maior rapidez e menor perda da intensidade do sinal. (BORN; WOLF, 1999; PETIT et al., 2013)

Até meados do século XX os fenômenos conhecidos relacionados à interação da luz com a matéria eram basicamente a refração, a absorção e a reflexão. Com a descoberta por Maiman, em 1960, da radiação LASER, se tornou possível a produção de feixes luminosos de altíssima intensidade, os quais, ao interagir com a matéria, apresentavam um comportamento que não era explicado por nenhuma teoria conhecida naquela época. Surgiram assim os estudos das alterações nas propriedades ópticas dos materiais provocadas

pela incidência de radiação de alta intensidade, compondo então a chamada óptica não-linear. (HUIJTS; HESSELINK, 1989; PIOVESAN, 2009)

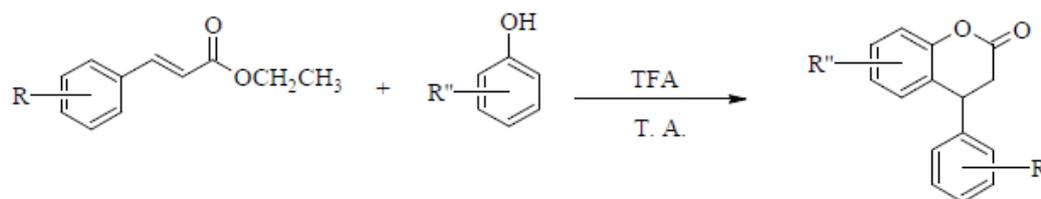
Em 1961 P. Franken e sua equipe visualizaram o efeito de geração de segundo harmônico em um cristal de quartzo, marcando o primeiro estudo em óptica não linear. De lá pra cá muitos efeitos tem sido observados e monitorados numa grande variedade de materiais. (BOYD, 2008; FRANKEN et al., 1961; SHEN, 1984)

Grande parte dos materiais orgânicos formam cristais moleculares em que, devido as fracas interações de Van der Waals, mantêm suas moléculas juntas e, de forma aproximada, pode-se estimar suas propriedades macroscópicas a partir das propriedades microscópicas de moléculas individuais. (CAMARGO; NAPOLITANO; ZUKERMAN-SCHPECTOR, 2007; SARAÇOĞLU; SARIÖZ; ÖZNERGIZ, 2014)

O composto estudado, 4-(4-metoxifenil)-3,4-diidro-2-cromenona, é um sólido branco amarelado, de fórmula molecular $C_{16}H_{14}O_3$, com ponto de fusão variando entre (120,1 - 121,9) °C. Este composto faz parte de um grupo de substâncias conhecidas como diidrocumarinas e pode ser obtido pelo processo de hidroarilação de olefinas por catálise ácida. (SILVA, 2011)

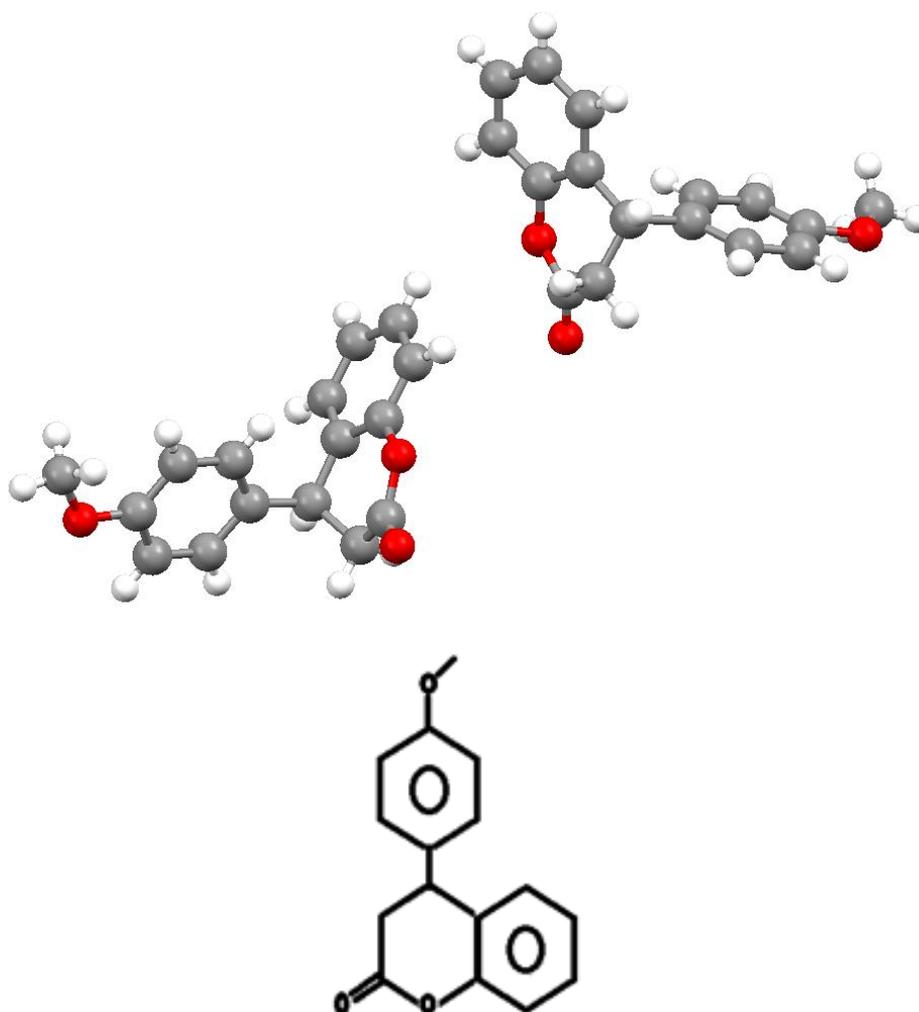
Na Figura 1.1 está representada a reação geral da hidroarilação de olefinas por catálise ácida.

Figura 1.1 – Formação das diidrocumarinas



Na Figura 1.2 está representado o composto 4-(4-metoxifenil)-3,4-diidro-2-cromenona que será chamado neste trabalho de MDC.

Figura 1.2 – Representação da estrutura espacial de duas moléculas do composto MDC, indicando a não planaridade bem como a respectiva estrutura plana.



As diversas cumarinas podem ser classificadas quimicamente como pertencentes à classe das cromenonas e exibem propriedades farmacológicas amplamente utilizadas na medicina. (MARSHALL et al., 1994). As cromenonas compreendem uma superclasse de compostos orgânicos heterocíclicos pertencentes ao grupo dos cromenos. Nesses compostos, o núcleo principal recebe o nome de cromano. Com a presença do grupo funcional carbonila (C=O) ligado a dois átomos de carbono, a substância torna-se uma cetona, devendo-se introduzir o sufixo “ona”, com o número indicando no núcleo cromano a posição da ligação C=O. Ao se acrescentar a ligação dupla C=C no cromano ele se torna cromeno. Como, ao colocar a

dupla C=C, um carbono fica sem insaturação e com dois hidrogênios, deve-se informar na nomenclatura da cromenona qual carbono não possui a ligação dupla C=C. Daí o prefixo diidro. (MCNAUGHT; WILKINSON, 2014)

As inúmeras estruturas e variações dessa classe de compostos têm sido pesquisadas ao longo dos anos no intuito de utilizar tais moléculas no campo da Medicina. Entre os vários estudos conduzidos nesse sentido, está a busca por atividades antimicrobianas, principalmente efeitos antibacterianos e antifúngicos, atividade antineoplásica, antiinflamatória, hipoglicemiante, antiamnésica (inibidor da acetilcolinesterase), efeitos sobre o sistema imune, entre outros, além dos descritos para as cumarinas. (CHATTHA et al., 2015; KINZA ASLAM et al., 2010; VENUGOPALA; RASHMI; ODHAV, 2013) Na Figura 1.2, nota-se que a diidro-2-cromenona trata-se de uma cumarina.

O objetivo deste trabalho é o estudo das propriedades geométricas e ópticas não lineares do composto 4-(4-metoxifenil)-3,4-diidro-2-cromenona. Esse assunto é apresentado inicialmente através dos cálculos de polarizabilidades estáticas que fornecem informações quanto as potencialidades da molécula para as aplicações em óptica não linear. Em seguida, apresenta-se os resultados, comparações e discussões por meio de tabelas e gráficos com dados da molécula estudada.

CAPÍTULO 2 – PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES

As equações de Maxwell do Eletromagnetismo indicam, a partir das Leis de Gauss, Faraday e Ampère, a equação de uma onda eletromagnética (Equação 2.1), da qual a radiação luminosa que se propaga pela matéria é dada por dois campos ortogonais, o elétrico $\vec{E}(\vec{r}, t)$ e o magnético. (THOMPSON; MOELLER, 2012)

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (2.1)$$

na qual, c e ϵ_0 são a velocidade da luz e a permissividade no vácuo, respectivamente. $\vec{P}(\vec{r}, t)$ é o momento de dipolo por unidade de volume, ou a polarização de um material sob influência de uma onda eletromagnética. O lado esquerdo corresponde a equação de ondas para a propagação da luz no vácuo, e o lado direito a interação do campo elétrico com o meio. (ZILIO, 2009)

O campo eletromagnético de uma onda luminosa que se propaga num determinado meio, sujeita os elétrons de valência a uma força. Estas forças são normalmente pouco intensas e, em meios lineares e isotrópicos a polarização resultante é paralela e proporcional ao campo aplicado, isto é, a polarização segue diretamente o campo; se este é harmônico a polarização também será. (BOUDRIOUA, 2009; FLYTZANIS, 2007; PIOVESAN, 2009; SALEH; TEICH, 1991)

Nos materiais anisotrópicos, quando os campos eletromagnéticos incidentes são intensos nota-se uma força eletromagnética caracterizada pela perturbação não harmônica das cargas. (FONSECA et al., 2010; KIRTMAN et al., 1998; LEVINE; BETHEA, 1975; OUDAR, 1977) Percebe-se então, que os elétrons de dispersão movimentam-se sob a ação da força do campo elétrico da onda incidente numa direção estabelecida pela estrutura cristalina. Tal perturbação faz aparecer os efeitos não lineares percebidos pelo próprio campo fazendo com que o vetor polarização deixe de ser paralelo e proporcional ao vetor campo elétrico, assim a susceptibilidade elétrica passa a depender do campo aplicado. (BRANDÃO et al., 2013)

Macroscopicamente, observa-se da Equação 2.2 que a polarização resultante é dada pela soma da polarização ligada aos efeitos de primeira ordem (lineares) com os termos de ordem superior correspondente à polarização não linear.

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \vec{P}_{NL}, \quad (2.2)$$

onde o termo $\varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}$ corresponde à parte linear da polarização, e o termo \vec{P}_{NL} corresponde à parte não linear sendo dado por:

$$\vec{P}_{NL} = \varepsilon_0 (\chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots) \quad (2.3)$$

Da Equação 2.3, tem-se que as quantidades $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são, respectivamente, as susceptibilidades ópticas não lineares de segunda e terceira ordens denominadas também por hiperpolarizabilidade de primeira e segunda ordens. (COE et al., 2015; LACIVITA et al., 2012; LIST et al., 2015)

Microscopicamente, nos átomos ou nas moléculas, o deslocamento elétrico de densidade eletrônica produz um deslocamento das cargas, induzindo o momento dipolar $\vec{\mu}$. (SZABO; OSTLUND, 1996)

Aproxima-se o cálculo do momento do dipolo levando-se em consideração as localizações e as magnitudes das cargas parciais de todos os átomos. Tais cargas são incluídas na componente x da Equação 2.4: (ATKINS; DE PAULA, 2010)

$$\mu_x = \sum_J Q_J x_j \quad (2.4)$$

onde Q_J é a carga parcial do átomo J , e a soma é sobre todos os átomos da molécula.

As expressões para as componentes y e z são análogas à Equação 2.4. Pode-se escrever a magnitude do dipolo elétrico, $\vec{\mu}$, em função das três componentes (Equação 2.5):

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (2.5)$$

Nos campos elétricos fracos, tanto a magnitude do momento dipolar quanto a polarização resultante induzida são linearmente proporcionais ao campo, conforme a Equação 2.6:

$$\vec{P}_i = \vec{\mu} = \epsilon_0 \alpha \vec{E} \quad (2.6)$$

onde α é a polarizabilidade linear do átomo ou da molécula, na medida em que define a variação linear da polarização ou momento dipolar induzido com o campo elétrico. (FRANKEN; WARD, 1963; LABIDI; DJEBAILI, 2010)

Nos campos elétricos fortes a polarização linear não apresenta uma boa aproximação e é melhor considerar uma expansão não linear para a polarização resultante, dada por uma série de potências. Para a polarização microscópica induzida através de um campo elétrico num átomo ou numa molécula, usa-se a expansão de Taylor (Equação 2.7):

$$\vec{\mu} = \varepsilon_0(\alpha\vec{E} + \beta\vec{E}^2 + \gamma\vec{E}^3 + \dots) \quad (2.7)$$

onde $\vec{\mu}$ é a polarização induzida numa molécula, α , a polarizabilidade linear, β e γ , as hiperpolarizabilidades de primeira e segunda ordens, respectivamente. Os termos β e γ introduzidos na Equação 2.7 representam as relações não lineares com o campo elétrico aplicado. (BAUTISTA, 2013; BOIXEL et al., 2014; JENSEN et al., 2002)

As polarizabilidades em diferentes direções podem ser distinguidas, sendo a média sobre os eixos cartesianos referentes a molécula. Uma parametrização tem sido proposta no sentido de evidenciar a polarizabilidade ao longo da ligação que une um dado substituinte importante ao resto da molécula já que esse é um fator que influencia a reatividade química, algumas características físicas importantes, etc. (FRANKEN; WARD, 1963; JENSEN et al., 2002; LABIDI; DJEBAILI, 2010)

Neste trabalho, a polarização linear média $\langle\alpha\rangle$ é definida pela Equação 2.8:

$$\langle \alpha \rangle = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3 \quad (2.8)$$

A polarizabilidade possui as seguintes unidades SI: $\text{C.m}^2.\text{V}^{-1} = \text{A}^2.\text{s}^4.\text{kg}^{-1}$. No entanto, ela é usualmente expressa como “volume de polarizabilidade”, com unidades de cm^3 ou em $\text{\AA}^3 = 10^{-24} \text{cm}^3$. Além dos valores em SI apresenta-se neste trabalho a polarizabilidade em unidades eletrostáticas ($1 \text{esu} = 3,335641.10^{-10} \text{C}$) e em unidades atômicas ($1 \text{a.u.} = 8,6393.10^{-33} \text{cm}^5.\text{esu}^{-1}$).

Ao realizar a simulação deste trabalho no vácuo não foi considerada a dispersão óptica e assim a estimativa do valor médio da primeira hiperpolarizabilidade, ou valor absoluto estático da primeira hiperpolarizabilidade, foi obtida a partir da aplicação dos componentes do tensor hiperpolarizabilidade, simplificados pelo processo de simetria proposto por Kleinmann (BREDAS et al., 1994; KLEINMAN, 1962), pela aplicação desses na Equação 2.9:

$$\beta_{tot} = \sqrt{(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2} \quad (2.9)$$

Assim, a hiperpolarizabilidade quadrática intrínseca total é dada pela Equação 2.10:

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (2.10)$$

A hiperpolarizabilidade média de segunda ordem, $\langle \gamma \rangle$ é obtida pela Equação 2.11:

$$\langle \gamma \rangle = 1/5 [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})] \quad (2.11)$$

É no domínio da Fotônica que a Óptica não-linear (ONL) desempenha um papel relevante. (BASS et al., 2009; BREITZER et al., 1999; PETIT et al., 2013; PIOVESAN, 2009; SALEH; TEICH, 1991). Materiais orgânicos conjugados com intensas propriedades ópticas não lineares formam uma importante classe de materiais eletrônicos com interessantes características para aplicações fotônicas (BOSSHARD, 1996; CHEMLA; ZYSS, 1987). Nos últimos anos, estudos teóricos e experimentais têm sido direcionados visando à obtenção de novas moléculas ópticas não lineares com as características desejadas para aplicações em tecnologia fotônica. Essas moléculas conjugadas são caracterizadas por apresentarem um padrão de ligações simples e duplas entre átomos consecutivos, onde os elétrons de valência devem ocupar os orbitais moleculares do tipo π . Na presença de campos elétricos elevados, as intensas respostas não lineares de compostos orgânicos estão relacionadas à deslocalização dos elétrons- π . A polarização não ressonante dos elétrons- π pode apresentar tempos de respostas ultracurtos; uma característica importante para aplicações em dispositivos de chaveamento totalmente óptico. (ARENDDT et al., 2015; GUBLER et al., 1999; KANIS; RATERN; MARKS, 1994; MURPHY et al., 1993; SILVA et al., 2005; VERBIEST et al., 1997)

O grau de distorção da nuvem eletrônica molecular resultante da aplicação de um campo elétrico externo é caracterizado pelas polarizabilidades e hiperpolarizabilidades. A determinação de tais propriedades é essencial para uma compreensão mais aprofundada das forças de dispersão e indução intermoleculares de longo alcance. (CHEMLA; ZYSS, 1987; PROCÓPIO; CESAR, 2009)

Em materiais orgânicos a interação entre as unidades moleculares básicas é relativamente fraca, sendo as propriedades elétricas de seus constituintes pouco perturbadas. Em tais materiais as susceptibilidades (respostas macroscópicas lineares e não lineares da polarização) podem ser relacionadas às polarizabilidades. (BOSSHARD, 1996; LIRA et al., 1999; PAULEY et al., 1996). Para sistemas, sólidos ou líquidos, onde a vizinhança eletrônica é substancialmente diferente daquelas de sistemas isolados, as relações entre essas propriedades podem ser obtidas considerando fatores geométricos, ou seja, as simetrias do meio, a orientação das unidades moleculares e os efeitos de campo local. O fator de campo local corrige a diferença entre o campo aplicado sobre a molécula do material no espaço livre e o campo presente no interior do material. (BEZERRA, A.G. et al., 1999; BREDAS et al., 1994; FISCHER; HACHE, 2005; LI; LI; QIN, 2011; LIRA et al., 1999; PRASAD; WILLIAMS, 1991)

Os materiais que apresentam propriedades ópticas não lineares representam um campo inesgotável para pesquisa e de grande interesse tecnológico para a área de transmissão de informações. A descoberta de que o conjugado de materiais orgânicos pode apresentar intensas propriedades ópticas não lineares deu origem em larga escala às investigações teóricas e experimentais nesta área. (AVRAMOPOULOS et al., 2007; MACHADO; COSTA; PAVÃO, 2013; MINCK; TERHUNE; WANG, 1966; PAPADOPOULOS; SADLEJ; LESZCZYNSKI, 2006)

CAPÍTULO 3 – MÉTODOS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL

A equação de Schrödinger independente do tempo para um dado sistema quântico é dada por

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (3.1)$$

onde $\Psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \Psi \rangle$ é a função de onda, E é a energia total do sistema e \hat{H} é o operador Hamiltoniano que, em unidades atômicas (a carga e a massa são dadas em unidades da carga elementar, o comprimento é dado em termos do raio de Bohr e a energia é dada em Hartree), é escrito como

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} \quad (3.2)$$

que é o hamiltoniano de um sistema de muitos corpos.

Na Equação 3.2 interpreta-se cada termo do lado direito da seguinte forma: o primeiro é o operador energia cinética eletrônica, o segundo é o operador energia cinética dos núcleos, o terceiro é a interação coulombiana repulsiva entre os elétrons, o quarto é a interação entre os núcleos e o quinto é a interação de Coulomb atrativa entre os elétrons e os núcleos atômicos. (ANTUNES et al., 1999; BEZERRA, A.G. et al., 1999; SANTOS, 2010)

3.1 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Em uma molécula, de forma relativa, o movimento de translação não altera as posições das partículas que a constituem. Uma estrutura rígida formada pelos núcleos poderia girar, rotacionando assim a molécula. Enquanto a estrutura nuclear gira, as distâncias internucleares e os ângulos entre as ligações vibram. Essas interações não têm velocidade que se compare às atingidas por elétrons de valência ou internos, ainda mais velozes. (ATKINS; DE PAULA, 2010; WHETTEN; EZRA; GRANT, 1985)

Para descrever o movimento relativo elétrons-núcleo faz-se necessário a definição de um referencial fixo. No entanto, como as velocidades eletrônicas são muito superiores as nucleares, considera-se razoável desprezar, ao considerar o movimento elétron-núcleo, a resultante desta superposição e interação de movimentos da estrutura nuclear e das distâncias intermoleculares e os ângulos de ligação. Assim, a distribuição eletrônica espacial instantaneamente se ajusta às respectivas posições nucleares, mantendo a energia molecular mínima. (BORN; OPPENHEIMER, 1927)

Ao introduzir um erro geralmente desprezível comparado com outras aproximações frequentemente usadas, a aproximação de Born-Oppenheimer produz uma imensa simplificação matemática no estudo mecânico-quântico ao resolver a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico em relação aos núcleos de uma molécula, considerando estes fixos, e ainda, permite que a equação de Schrödinger para o movimento nuclear seja resolvida considerando-se a influência eletrônica como um potencial dependente das posições nucleares. (OLIVEIRA, 2010; SANTOS, 2010)

Assim, simplificam-se os cálculos ao simplificar o operador Hamiltoniano, \hat{H} . Na Equação 3.2 observa-se então, após a aproximação de Born-Oppenheimer, o segundo termo como nulo, já que indica a energia

cinética do núcleo, aqui considerado estático, e ainda, o quarto termo constante, o qual se refere a interação entre os núcleos.

3.2 A APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN

O método de Hartree-Fock (HF) é uma técnica de aproximação para a determinação da função de onda e a energia de um sistema quântico de muitos corpos em estado estacionário, utilizado em Física e Química computacionais.

Hartree, em 1927, considerou um átomo que contém N prótons e N elétrons. O Hamiltoniano \hat{H} para este sistema pode ser escrito como,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N [\hat{T}_C + \hat{V}(\vec{r}_C)] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \hat{V}(\vec{r}_C, \vec{r}_j) \quad (3.3)$$

onde \hat{T}_C é a energia cinética do i -ésimo elétron e $\hat{V}(\vec{r}_C)$ o seu potencial central devido à carga nuclear, dado por,

$$\hat{V}(\vec{r}_C) = - \frac{Ze^2}{r_C}, \quad (3.4)$$

e $\hat{V}(\vec{r}_C, \vec{r}_j)$ o potencial de interação coulombiana entre os elétrons, dado por,

$$\hat{V}(\vec{r}_C, \vec{r}_j) = + \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (3.5)$$

O fator $\frac{1}{2}$ aparece na Equação 3.3 para evitar a dupla soma no termo de Coulomb, ou seja, a repulsão do elétron i com o j é a mesma do j com o i .

Conforme a Mecânica Quântica, quando o Hamiltoniano total de um sistema de N partículas é a soma de operadores independentes, a função de onda total do sistema pode ser expressa como o produto das funções de onda de cada partícula,

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) \dots \varphi_N(r_N). \quad (3.6)$$

Sendo que as funções $\varphi(r_C)$, $i = 1, 2, \dots, N$ são soluções de um sistema de equações de Schrödinger,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + \hat{V}(\vec{r}_j) + \hat{U}(\vec{r}_j) \right] \varphi_j(\vec{r}_j) = E_j \varphi_j(\vec{r}_j) \quad (3.7)$$

onde Hartree substituiu a interação do elétron j com os demais por um potencial central médio dado por,

$$\hat{U}(\vec{r}_j) = \sum_{i \neq j} \int_C^* \varphi(\vec{r}_C) \hat{V}(\vec{r}_C, \vec{r}_j) \varphi_C(\vec{r}_C) dr_C \quad (3.8)$$

Esse método é dito autoconsistente, pois resolve as equações anteriores escolhendo um conjunto inicial de funções $\varphi_C^{(0)}(\vec{r}_C)$, observando-se que o potencial $\hat{U}(\vec{r}_j)$ é definido em termos de $\varphi_C(\vec{r}_C)$. Resolve-se o sistema de equações obtendo-se novas funções de onda $\varphi_j^{(1)}$; com estas novas funções

calcula-se o novo potencial médio $\hat{U}^{(1)}(\vec{r}_j)$. Com o novo potencial resolve-se o sistema de equações obtendo-se outras novas funções $\varphi_j^{(2)}$ e assim por diante, até que os valores de E_j não mais variem de interação para interação. (ANTUNES et al., 1999; SZABO; OSTLUND, 1996)

Pelo Princípio da Indistinguibilidade, a função de onda das partículas fermiônicas devem ser antissimétricas, ou seja, ao permutar as coordenadas de duas partículas a função de onda deve mudar de sinal,

$$\psi(1,2, \dots, i, \dots, j, \dots, N_{el}) = -\psi(1,2, \dots, j, \dots, i, \dots, N_{el}). \quad (3.9)$$

No Método de Hartree não leva-se em conta a antissimetria da função de onda exigida pelo Princípio de Exclusão de Pauli, do qual resulta que a função de onda total de um sistema de férmions deve ser antissimétrica na troca de coordenadas espaciais e de spin para algum par de partículas. Fock modificou o método, permitindo a inclusão da antissimetria através do determinante de Slater. Com a introdução do princípio variacional e da antissimetria, o método de Hartree passou a ser conhecido como o Método de Hartree-Fock (HF). (ANTUNES et al., 1999)

As equações de Hartree-Fock são determinadas através do método variacional, o qual é baseado no seguinte teorema: dado um sistema com operador Hamiltoniano H , então, se Ψ é uma função normalizada qualquer e que satisfaz determinadas condições de contorno, é possível mostrar que essa função não admite a energia do estado fundamental do átomo maior que o valor esperado do operador Hamiltoniano. Assim, a energia E_0 do estado fundamental do átomo de N elétrons é determinada através do funcional,

$$E_0 \leq \langle \Psi | H | \Psi \rangle, \quad (3.10)$$

onde o Hamiltoniano H é escrito como,

$$H = \sum_{i=1}^N h_C + \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.11)$$

sendo a parte da energia cinética e interação elétron-núcleo do i -ésimo elétron dada por,

$$h_C = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_C^2 - \frac{Ze^2}{r_C}. \quad (3.12)$$

A função de onda Ψ é escrita como um determinante de Slater, que em termos das funções de onda por partículas independentes é da seguinte forma compacta,

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} U_\alpha(q_1) \dots U_\beta(q_N), \quad (3.13)$$

onde \hat{P} é um operador que permuta os elementos $U_\alpha(q_1) \dots U_\beta(q_N)$, produzindo uma combinação antissimétrica entre os orbitais atômicos hidrogenóides e as coordenadas q_C representam coordenadas espaciais e de spin. As letras α, \dots, β representam um conjunto de quatro números quânticos ($n; l; m; S$) associados aos orbitais de cada elétron, sendo que $U(r_C)$ representa a parte espacial e χ é um spinor associado ao estado de spin,

$$U_{\alpha}(\mathbf{q}_C) = U_{n,l,m}(\mathbf{r}_C)\chi_{l/2,s} \quad (3.14)$$

Substituindo a função de onda, Equação (3.10), no funcional, Equação (3.13), e usando a ortonormalidade dos orbitais atômicos $\langle U_{\alpha}|U_{\alpha'}\rangle = \delta_{\alpha\alpha'}$ obtém-se as seguintes equações,

$$E[\Psi] = \sum_{\lambda} I_{\lambda} + \frac{1}{2}\sum_{\lambda}\sum_{\mu}[F_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}], \quad (3.15)$$

onde:

$$I_{\lambda} = \langle U_{\lambda}(\mathbf{q}_C)|h_C|U_{\lambda}(\mathbf{q}_C)\rangle, \quad (3.16)$$

E ainda, para os termos de troca e correlação,

$$F_{\lambda\mu} = \left\langle U_{\lambda}(\mathbf{q}_C)U_{\mu}(\mathbf{q}_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| U_{\lambda}(\mathbf{q}_C)U_{\mu}(\mathbf{q}_j) \right\rangle, \quad (3.17)$$

e

$$K_{\lambda\mu} = \left\langle U_{\lambda}(\mathbf{q}_C)U_{\mu}(\mathbf{q}_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| U_{\lambda}(\mathbf{q}_j)U_{\mu}(\mathbf{q}_C) \right\rangle. \quad (3.18)$$

Minimizando este funcional, a Equação (3.15), sujeito ao vínculo $\langle U_{\lambda}|U_{\mu}\rangle = \delta_{\lambda\mu}$, são obtidas as equações de Hartree-Fock,

$$\delta E - \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \varepsilon_{\lambda\mu} \delta \langle U_{\lambda} | U_{\mu} \rangle = 0 \quad (3.19)$$

Obtém-se da equação variacional (3.19):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_C}^2 - \frac{Ze^2}{r_C} \right] U_{\lambda}(\mathbf{q}_C) + \left[\sum_{\mu} \int U_{\mu}^*(\mathbf{q}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} U_{\mu}(\mathbf{q}_j) d\mathbf{q}_j \right] U_{\lambda}(\mathbf{q}_C) - \sum_{\mu} \left[\int U_{\mu}^*(\mathbf{q}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} U_{\lambda}(\mathbf{q}_j) d\mathbf{q}_j \right] U_{\mu}(\mathbf{q}_C) = \varepsilon_{\lambda} U_{\lambda}(\mathbf{q}_C) \quad (3.20)$$

sendo que a soma em μ é sobre todos os estados dos N elétrons. Este sistema de N equações integrodiferenciais é conhecido como equações de Hartree-Fock, cujas soluções fornecem o conjunto de funções $U_{\lambda}(\mathbf{q}_C)$. O primeiro termo entre colchetes representa a energia cinética e a interação coulombiana com o núcleo do i -ésimo elétron. A integral no segundo colchetes, $V_{\mu}^d(\mathbf{q}_C)$, representa a energia potencial média devido aos demais $N - 1$ elétrons e a integral no terceiro colchetes, $V_{\mu}^{ex}(\mathbf{q}_C)$, representa um termo de *exchange* (não local) que leva em conta os efeitos de intertroca de partículas entre o orbital λ com os demais $N - 1$ orbitais.

Assim, as equações de Hartree-Fock podem ser escritas resumidamente como,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_C}^2 - \frac{Ze^2}{r_C} + V^d(\mathbf{q}_C) \right] U_{\lambda}(\mathbf{q}_C) - \sum_{\mu} V_{\mu}^{ex}(\mathbf{q}_C) \cdot U_{\mu}(\mathbf{q}_C) = \varepsilon_{\lambda} U_{\lambda}(\mathbf{q}_C) \quad (3.21)$$

A energia total do sistema de N elétrons é dada por:

$$E = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} (F_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}) \quad (3.22)$$

onde ε_{λ} são, na verdade, os multiplicadores de Lagrange, e representam aproximadamente a energia de ionização do elétron λ . (PASCHALIS; WEISS, 1969)

A resolução da Equação (3.21) fornece as energias do sistema de N elétrons. (PASCHALIS; WEISS, 1969). O método HF computa cerca de 98% da energia total do sistema pois somente parte da correlação eletrônica é considerada ao desprezar efeitos relativísticos nos cálculos, como interações instantâneas entre elétrons. Os métodos pós-HF procuram calcular os 2% da energia restante que é importante para a descrição de muitos fenômenos químicos. Todavia, quanto maior o número de elétrons no sistema, maior o erro relativístico.

Roothaan propôs uma solução para cálculos de propriedades eletrônicas de qualquer sistema sugerindo que fossem representados os orbitais moleculares por funções obtidas em termos de orbitais atômicos. Assim, a mesma idéia poderia ser utilizada para permitir computacionalmente cálculos precisos de propriedades atômicas e moleculares a partir de funções matemáticas. Desta forma foi possível que Roothaan e Hall reformulassem, por combinações lineares de orbitais atômicos, as equações de HF com o intuito de obter soluções numéricas. (COHEN; ROOTHAAN, 1965)

Assim tem-se,

$$\phi_P(r) = \sum_{v=1}^k C_{vp} g_v(r_1) \quad (3.23)$$

onde, k é o número de funções do conjunto e o C_{vp} são coeficientes a serem determinados.

O problema se resume a uma mera diagonalização matricial ao se introduzir um conjunto de funções de base normalizadas na equação de HF para expandir a parte espacial dos spin-orbitais. Considerando a função de onda total como a combinação de k funções de base linearmente independentes, a equação de Fock pode ser escrita como:

$$f(r_1) \sum_v C_{vp} g_v(r_1) = \varepsilon_p \sum_v C_{vp} g_v(r_1) \quad (3.24)$$

Multiplicando-se por $g_\mu^*(r_1)$ e integrando, tem-se:

$$\sum_v C_{vp} \langle g_\mu(1) | f(1) | g_v(1) \rangle = \varepsilon_p \sum_v C_{vp} \langle g_\mu(1) | g_v(1) \rangle \quad (3.25)$$

onde $g_v(1) = g_v(r_1)$.

Então, pode-se escrever

$$\sum_v F_{\mu v} C_{vp} = \varepsilon_p \sum_v S_{\mu v} C_{vp} \quad (3.26)$$

definindo os elementos da matriz de sobreposição (S) e a matriz de Fock (F) como:

$$S_{\mu\nu} = \langle g_{\mu}(1) | g_{\nu}(1) \rangle \quad (3.27)$$

$$F_{\mu\nu} = \langle g_{\mu}(1) | f(1) | g_{\nu}(1) \rangle \quad (3.28)$$

Em forma matricial, tem-se a Equação 3.26 como,

$$FC = SC_{\epsilon} \quad (3.29)$$

onde ϵ é uma matriz diagonal dos autovalores da matriz de Fock que contém as energias orbitais. (VEERARAGHAVAN; MAZZIOTTI, 2014)

3.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Em meados de 1964, Hohenberg e Kohn publicaram os dois teoremas da Teoria da Funcional da Densidade (DFT), que se tornou uma grande ferramenta no cálculo de estruturas eletrônicas, baseando-se na densidade eletrônica do sistema. Ela é uma alternativa de solução para o problema do Hamiltoniano de muitos corpos interagentes. (KOHN; SHAM, 1965)

Para um sistema de N elétrons e α núcleos, a equação de Schrödinger pode ser escrita como a Equação 3.30:

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^N \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \right] \Psi = E\Psi \quad (3.30)$$

onde $v(\vec{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$ é o potencial externo.

O potencial externo v não está restrito ao potencial de Coulomb. Na Equação (3.30) o número de elétrons N e o potencial externo $v(\vec{r})$ determina o Hamiltoniano e, por conseguinte, a função de onda e daí todas as propriedades do sistema.

O número de elétrons N pode ser obtido da densidade por integração:

$$N = \int \rho(\vec{r}) dr. \quad (3.31)$$

Segundo o primeiro teorema de Hohenberg e Kohn existe uma relação biunívoca entre a densidade ρ e o potencial externo v , isto é, a densidade pode ser gerada pelo potencial externo e vice-versa. Consequentemente, a energia do estado fundamental E_0 é um funcional da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. (CAPELLE, 2006)

Dada uma função densidade eletrônica tentativa $\tilde{\rho}(\vec{r})$, tal que

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0 \quad (3.32)$$

e

$$\int \tilde{\rho}(\vec{r}) dr = N, \quad (3.33)$$

tem-se que

$$E_0[\rho] \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (3.34)$$

Este é o princípio variacional para o funcional da energia, que é o análogo do princípio variacional para a função de onda. Portanto, de acordo com o segundo teorema de Hohenberg e Kohn, a densidade verdadeira é aquela que minimiza o funcional da energia. Kohn e Sham propuseram escrever o funcional energia dentro do formalismo de partícula independente o qual inclui os efeitos de interação de muitos corpos para torná-lo exato.

$$E_{KS}[n] = T_0[n] + U_H[n] + V_{ext}[n] + V_{xc}[n] \quad (3.35)$$

onde $T_0[n]$ é a energia cinética de um sistema não interagente de elétrons com densidade n , $U_H[n]$ é o termo de interação coulombiana média entre elétrons, $V_{ext}[n]$ é a energia devido ao potencial externo gerado pelos núcleos e $V_{xc}[n]$ é o termo que contém a correção da energia cinética ($T - T_0$) e da energia de Hartree ($U - U_H$), e é chamado de energia de troca-correlação (*exchange correlation*). (HOHENBERG, 1964)

Os termos do funcional energia são:

$$E[n] = T_0[n] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int v(\vec{\mathbf{r}})n(\vec{\mathbf{r}})d\mathbf{r} + E_{xc}[n]. \quad (3.36)$$

Minimizando esse funcional em relação a densidade com o vínculo do número de partículas constante, obtém-se as equações que descrevem o estado do sistema, as equações de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ef}\right)\psi_i = \epsilon_i\psi_i, \quad (3.37)$$

com,

$$V_{\text{ef}} = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v(\vec{\mathbf{r}}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n}, \quad (3.38)$$

e

$$\rho(r) = \sum_i^N |\psi_i|^2 \quad (3.39)$$

onde \mathcal{E}_i são os autovalores de Kohn-Sham e ψ_i as autofunções de Kohn-Sham.

Nas resoluções das equações de Kohn-Sham leva-se em conta que o potencial efetivo depende da densidade eletrônica que depende das autofunções de Kohn-Sham. A perda da correlação e da anti-simetria das funções de onda devido ao mapeamento por um sistema de partículas independentes, é considerada no termo da energia de troca-correlação como um funcional da densidade. (MIEHLICH et al., 1989; PARR, 1990)

A teoria DFT, ao contrário dos métodos HF e pós-HF, os quais são aproximados, é formalmente exata dentro do formalismo de Kohn-Sham. Mas na prática são feitas aproximações, como as descritas acima. O grau de precisão dos cálculos dependerá da qualidade das aproximações feitas nos funcionais da densidade. Sofisticados métodos computacionais nos levam hoje a obter um alto grau de confiabilidade dos resultados.

A *Local Density Approximation* (LDA) consiste em expressar a energia de troca-correlação por elétron em um ponto r como aquela em um gás homogêneo que tenha a mesma densidade $n(r)$ em r . (ALLEN; TOZER, 2002)

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^h(n(\vec{r})) dr \quad (3.40)$$

Essa aproximação funciona bem para sistemas cujas densidades eletrônicas não variam rapidamente dentro de uma região pequena.

A *Generalized Gradient Approximation (GGA)* consiste em expressar a energia de troca-correlação por elétron substituída por uma função local da densidade eletrônica e do gradiente da densidade. Com o termo do gradiente da densidade eletrônica presente no funcional de troca-correlação espera-se que uma melhor descrição dos sistemas não homogêneos seja obtida.

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})) d^3r \quad (3.41)$$

Comparado aos métodos pós-HF, o DFT gera um ganho, em velocidade computacional, em espaço e em memória, para o cálculo da correlação eletrônica, ao escrever a energia de um sistema eletrônico em termos da densidade eletrônica. (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004)

3.4 FUNÇÕES DE BASE

O princípio variacional afirma que se uma função de onda arbitrária é usada para calcular a energia, o valor calculado nunca será menor que a energia real do sistema, como observado na Equação 3.34. Nesse trabalho os métodos utilizados partem de uma função de onda arbitrária e de bases de valência separada. (CHAMPAGNE et al., 2005)

Os orbitais atômicos da camada interna contribuem pouco para a maioria das propriedades químicas e principalmente para as ligações

químicas. Divide-se a região de cada orbital de valência em duas partes. A parte interna do orbital de valência é representada por uma Gaussiana contraída, enquanto que a parte externa é descrita por uma ou mais Gaussianas primitivas.

As GTFs (Funções Tipo Gaussianas) são definidas como

$$\Phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = Mr^{n-1}e^{-\sigma r^2}\gamma_l^m(\theta, \varphi), \quad (3.42)$$

onde M é uma constante de normalização e σ é um parâmetro que pode ser determinado variacionalmente.

Pode-se diminuir o número de coeficientes a serem otimizados, usando-se GTFs contraídas, pois o tempo computacional gasto é proporcional ao número de parâmetros a serem otimizados. Uma combinação linear de várias Gaussianas, pode ser representada por uma única Gaussiana contraída. Cada Gaussiana contraída, χ , é dada como uma combinação linear de funções Gaussianas primitivas, g , centradas no mesmo núcleo, conforme a Equação 3.43:

$$\chi_i = \sum_i d_{ji}g_i \quad (3.43)$$

onde os coeficientes de contração d_{ji} e os parâmetros que caracterizam g são fixados durante o cálculo. Os orbitais espaciais expandidos em termos de Gaussianas contraídas são dados pela Equação 3.44:

$$\psi_i = \sum_i c_{ji} \chi_i \quad (3.44)$$

As bases de valência separada que mais se destacam são: 4-31G, 6-21G, 6-31G e 6-311G. Nesse trabalho utiliza-se a base 6-31G que consiste em 6 GTFs contraídas em uma para descrever cada orbital da camada interna, 3 GTFs contraídas em uma para descrever a parte interna de um orbital de valência e 1 GTF para descrever a parte externa de um orbital de valência. Estas bases consistem de um conjunto de GTFs contraídas e primitivas, com a característica de que somente os orbitais de valência são duplicados ou triplicados (6-311G). (ARRUDA, 2009; WU; CHAUDHARI; LEE, 2005)

Em sistemas moleculares onde os elétrons são fracamente ligados com expansão da nuvem eletrônica, utiliza-se as funções difusas. A inclusão dessas funções é indicada pelo símbolo (+), denotando que elas foram adicionadas nos orbitais *s* e *p* dos átomos pesados, e o símbolo (++) significando que funções difusas foram adicionadas nos orbitais *s* dos átomos de H. (ALLEN; KARO, 1960)

CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA COMPUTACIONAL

A procura dos funcionais de troca e correlação é feita com base em intuição física, matemática ou tentativa e erro. Existem vários funcionais de troca e correlação, e também os funcionais híbridos, que incluem tanto a energia de troca quanto de correlação.

Para este trabalho as otimizações em níveis de teoria de DFT (com funcional B3LYP) e pós-HF (MP2), com dois tipos de funções de base: 6-31G e 6-311++G(2d,p), foi feita no programa Gaussian 09, o qual é uma versão da série Gaussian[®] dos programas de estrutura eletrônica, utilizados por cientistas em todo o mundo. Este *software* prevê as energias, estruturas moleculares, frequências vibratórias e propriedades, de moléculas e reações, em uma ampla variedade de ambientes químicos, a partir das leis fundamentais da Mecânica Quântica, às vezes até mesmo com uma configuração modesta de *hardware*. (FRISCH et al., 2009)

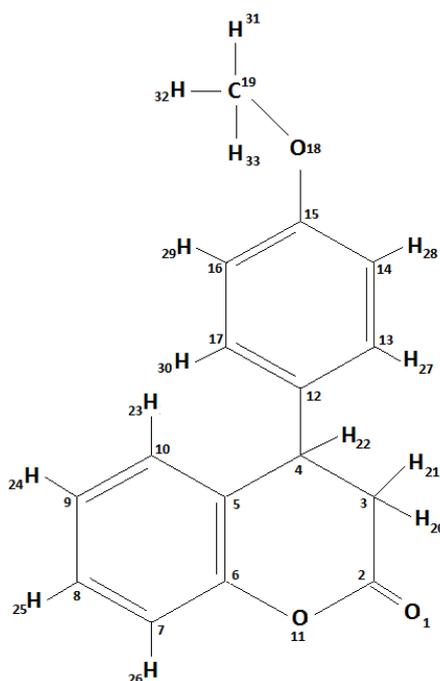
Os *inputs* necessários para realização dos cálculos das Propriedades Ópticas Não Lineares (PONL) do composto MDC, a partir das geometrias otimizadas, foram realizados com o auxílio do programa computacional GaussView 3.0. Os resultados obtidos também foram visualizados através da interface do mesmo programa. (FORESMAN; FRISCH, 1995)

É importante ressaltar que todos os cálculos de otimização foram feitos obtendo frequências vibracionais não negativas, o que significa dizer que foram alcançados todos os mínimos globais.

Para os cálculos de polarizabilidades serão utilizados os métodos estáticos que são mais simples e fornecem informações quanto às potencialidades da molécula para aplicações em Óptica não linear.

Na Figura 4.1 está indicado a numeração atômica adotada para os diversos cálculos de propriedades geométricas realizadas neste trabalho.

Figura 4.1 – Representação numerada da fórmula estrutural plana do composto MDC para comparação com os dados coletados na forma de tabelas em apêndice.



Nas Tabelas 5.3 e 5.4 os valores de hiperpolarizabilidade têm os índices || ou ⊥ para representar uma maior distorção da densidade eletrônica na direção paralela (||) ou perpendicular (⊥) em relação ao vetor momento dipolo ou, de forma análoga, em relação ao eixo z [|| (z) ou ⊥ (z)].

Foram calculadas as diferenças percentuais (valores teóricos *versus* valores experimentais), para os parâmetros geométricos: distância de ligação, ângulo entre ligações e ângulos diedrais, cujos resultados estão contidos em apêndice. Tal diferença, Δ%, é definida pela Equação 4.1.

$$\Delta\% = \left| \frac{PG_t - PG_{exp}}{PG_t} \right| \times 100 \quad (4.1)$$

Onde PG_t se refere aos parâmetros geométricos teóricos e PG_{exp} aos parâmetros geométricos experimentais. Esta diferença percentual foi calculada para todas as otimizações realizadas.

4.1 FUNCIONAL DE TROCA E CORRELAÇÃO HÍBRIDO B3LYP

Este tipo de funcional é largamente usado e por isso foi a nossa escolha para os cálculos efetuados neste trabalho. É chamado híbrido por conter as energias de troca exata, a energia de troca corrigida pelo gradiente e a energia de correlação misturadas. (GARZA; JIMÉNEZ-HOYOS; SCUSERIA, 2013)

Assim, observa-se no funcional as energias de troca de Slater, E_x^{LSDA} , de troca de HF, E_x^{Exato} , de correção do funcional de troca de Becke-88, E_x^{B88} , do funcional de correlação de Vosko, Wilk y Nusair, E_c^{VWN} , e do funcional de correlação de Lee, Yang e Parr, E_c^{LYP} . (DICKSON; BECKE, 1996; MIEHLICH et al., 1989; VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980)

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{Exato} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad (4.2)$$

onde $a_0 = 0,20$; $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$;

4.2 TEORIA DE PERTURBAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM MØLLER-PLESSET (MP2)

Os métodos conhecidos como pós-HF consistem em iniciar os cálculos HF e em seguida corrigir a repulsão elétron-elétron (correlação eletrônica). Na teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT) encontra-se um dos

métodos utilizados em nossas otimizações, a Teoria de Perturbação de Segunda Ordem Møller-Plesset (MP2). (OLIVEIRA, 2010)

Nesse método, o Hamiltoniano de ordem zero $\hat{H}^{(0)}$ (neste contexto denotado por H_{HF}) é dado pela soma dos operadores de Fock de um elétron:

$$\hat{H}_{HF} = \sum_{j=1}^n \hat{f}_j \quad (4.3)$$

A função de onda HF do estado fundamental Φ_0 é uma autofunção de \hat{H}_{HF} com um autovalor $E^{(0)}$ e, que por definição, se refere a função de onda não perturbada. Assim tem-se a perturbação de primeira ordem, $\hat{H}^{(1)}$:

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H} - \hat{H}_{HF}, \quad (4.4)$$

a energia HF, E_{HF} , associada à função de onda HF do estado fundamental normalizada, Φ_0 , é o valor esperado,

$$E_{HF} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}_{HF} + \hat{H}^{(1)} | \Phi_0 \rangle \quad (4.5)$$

Usando-se o fato que Φ_0 é uma autofunção de \hat{H}_{HF} , tem-se

$$E^0 = \langle \Phi_0 | \hat{H}_{HF} | \Phi_0 \rangle \quad (4.6)$$

e

$$E^{(1)} = \langle \phi_0 | \hat{H}^{(1)} | \phi_0 \rangle, \quad (4.7)$$

a partir das Equações (4.5), (4.6) e (4.7), conclui-se que

$$E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)}. \quad (4.8)$$

A partir da Equação 4.8 pode-se concluir que a primeira perturbação (MP) não fornece nenhuma melhora no método HF. Para haver uma melhora na energia de HF é necessário encontrar a correção de energia de segunda ordem $E_0^{(2)}$.

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \phi_0 \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad (4.9)$$

Tomando a energia molecular como a Equação 4.10, tem-se o cálculo denominado de MP2, com o 2 indicando, através de excitações duplas de elétrons, a inclusão de correção de energia em segunda ordem.

$$E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{HF} + E^{(2)} \quad (4.10)$$

Sendo assim a energia no nível MP2 é dada por:

$$E_{MBPT(2)} = E_{HF} + E_n^{(2)} . \quad (4.11)$$

onde a energia de MBPT de segunda ordem é a soma da energia de Hartree-Fock e a correção de segunda ordem. (ARRUDA, 2009; STODT; HÄTTIG, 2012)

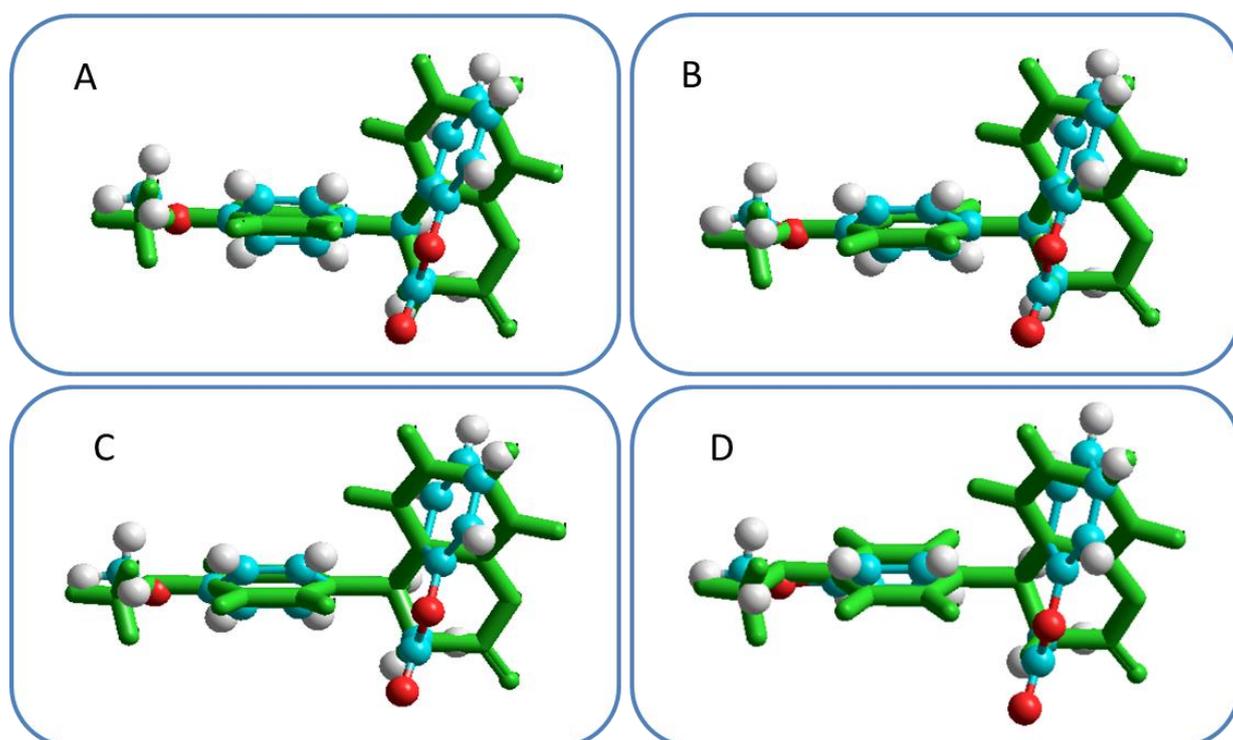
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PARÂMETROS GEOMÉTRICOS

Esta seção trás um conjunto selecionado de propriedades geométricas otimizadas nos níveis B3LYP/6-31G, B3LYP/6-311++G(2d,p), MP2/6-31G e MP2/6-311++G(2d,p). Foram determinados as distâncias de ligação (distâncias interatômicas), ângulos entre ligações e principais ângulos diedrais, com valores indicados nas tabelas contidas em apêndice.

Tem-se para o composto 4-(4-metoxifenil)-3,4-diidro-2-cromenona (MDC) um *R-Factor*, referente aos dados experimentais da estrutura em estudo contidos no arquivo CIF, de 4,74%. Em termos gerais, *R-Factor* é a medida usual de precisão experimental cotado para uma estrutura de cristal. (BRÜNGER, 1992; HOLTON et al., 2014)

Figura 5.1 – *Overlay* comparativo das estruturas espaciais do MDC em todas as otimizações, B3LYP/6-31G (A), B3LYP/6-311++G(2d,p) (B), MP2/6-31G (C) e MP2/6-311++G(2d,p) (D).



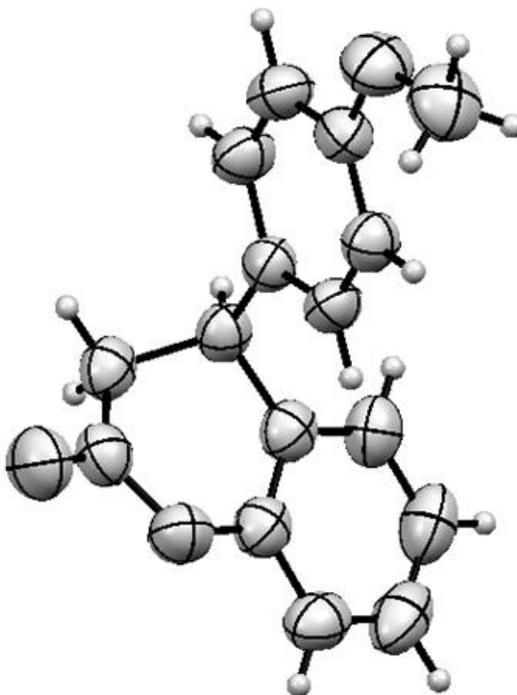
5.1.1 Distância de Ligação

A Figura 5.3 mostra as distâncias de ligação presentes no MDC, em comparação com os dados cristalográficos contidos no arquivo CIF (*Crystallographic Information File*) para cada nível de otimização utilizado.

Em todas as quatro otimizações, os valores das distâncias de ligação, são maiores que os valores descritos nos dados cristalográficos, exceto para a ligação 10 (C6-C7) para o nível de teoria MP2/6-311++G(2d,p). É notória a grande diferença no comprimento de ligação, no que diz respeito ao hidrogênio ligado aos carbonos na estrutura molecular, alcançando valores máximos de diferença pouco superiores a 23% em todas as otimizações.

Como mostram as tabelas A1, A2, A3 e A4, contidas no apêndice , as ligações 4 (C3-H20), 5 (C3-H21), 7 (C4-H22), 12 (C7-H26), 14 (C8-H25), 16 (C9-H24), 18 (C10-H23), 22 (C13-H27), 24 (C14-H28), 27 (C16-H29), 29 (C17-H30), 33 (C19-H31), 34 (C19-H32) e 35 (C19-H33) apresentam uma diferença, para maior, em relação aos valores de comprimento de ligação nos dados cristalográficos, que varia de 10% a 24%, aproximadamente. Sabe-se que é difícil localizar com precisão átomos de hidrogênio utilizando dados de difração de raios X (DRX) por causa da sua baixa potência de espalhamento. (HOLTON et al., 2014) Além disso, átomos de hidrogênio tendem a ter amplitudes vibracionais e libracionais maiores do que os outros átomos. Para muitos fins, dentre eles a formação do arquivo CIF, é comum não se calcular as posições de hidrogênio mas sim adicioná-los livres e, de acordo com alguns critérios geométricos bem estabelecidos, adotar procedimentos de refinamento. (BRÜNGER, 1992)

Figura 5.2 – Diagrama tipo ORTEP de uma molécula de MDC mostrando os elipsóides de vibração térmica. Os átomos de hidrogênio são representados como esferas de raio arbitrário.



Assim sendo, pode-se constatar que a grande diferença percentual percebida nos dados comparativos de distância de ligação descritos nas figuras deve-se ao fato de a grande maioria das técnicas de refinamento costumeiramente adotadas trabalharem com distâncias médias C-H de 0,96 Å a 1,10 Å, valores estes que não necessariamente condizem com as características de ligação para uma menor energia em todas as moléculas.

Considerando esse aspecto e ainda que as técnicas de cálculo teórico que são utilizados, são considerados equivalentes e confiáveis em toda a literatura, pode-se afirmar que existe uma boa tendência nos dados, havendo pequenas oscilações aceitáveis quanto a mudança de níveis e funções de base.

Como esperado, observa-se que ao utilizar a função de base mais completa, 6-311++G(2d,p), nos cálculos teóricos obteve-se dados com excelente aproximação aos dados experimentais. Mais especificamente para a ligação 32 (O18-C19), foi observado diferenças de cerca de 3% e 4% para

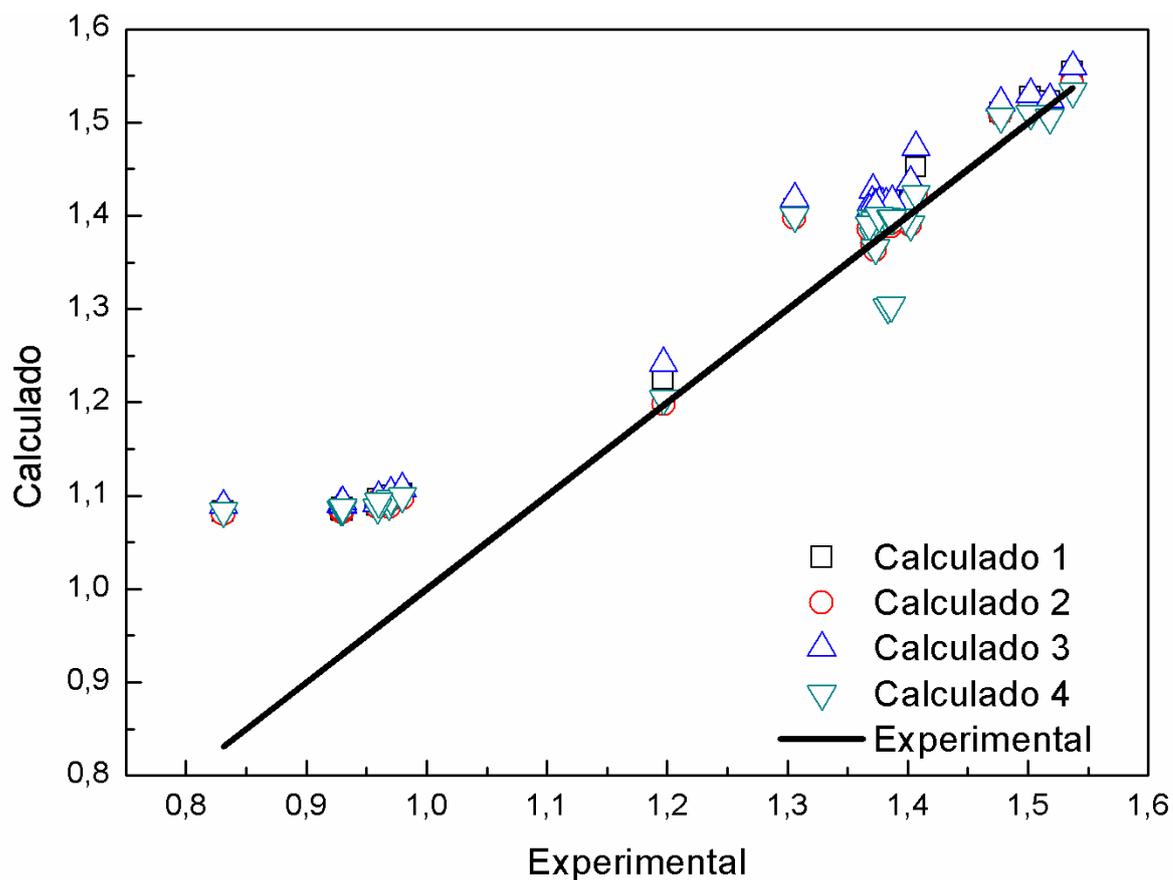
B3LYP/6-31G e MP2/6-31G, respectivamente, enquanto que para B3LYP/6-311++G(2d,p) e MP2/6-311++G(2d,p), obteve-se dados próximos de 1%, sendo DFT polarizada e difusa a melhor aproximação considerando todos os comprimentos de ligação.

Para a ligação 21 (C12-C13) observou-se novamente uma menor diferença percentual para funções de base polarizadas e difusas, sendo que para esta ligação notou-se um aumento do comprimento em relação aos dados cristalográficos (entre 6,5% e 7,9%) devido a um impedimento estérico causado pela aglomeração de hidrogênios nesta região. Nos cálculos teóricos os hidrogênios apresentaram maiores comprimentos de ligação, isso também induziu a um aumento no comprimento da ligação 21.

Outras variações comparativas observadas nos comprimentos de ligações são menores que 2% exceto para as ligações 1 (O1-C2), 2 (C2-C3), 3 (C2-O11) e 32 (O18-C19). Para a função de base 6-31G observou-se uma grande diferença em ambas as teorias devido a importância de se considerar que os orbitais atômicos são distorcidos (ou polarizados) pelos átomos adjacentes, fato esse descrito por função polarizada presente na base 6-311++G(2d,p) e não considerada na base 6-31G. Nestes casos a presença dos oxigênios intensifica essa distorção e é considerado nos cálculos com funções polarizadas, sendo que mais uma vez evidencia uma melhor aproximação dos dados para B3LYP/6-311++G(2d,p).

Portanto, a Figura 5.3 deixa claro que a existência dessas diferenças nos dados calculados em todos os níveis de teoria corrobora com os dados cristalográficos e o valor especificado de R-Factor do composto, cuja importância durante o refinamento ao definir sobre a boa qualidade de certos dados cristalográficos, é compatível neste caso. (HARLOW, 1996)

Figura 5.3 – Representação gráfica das distâncias de ligação, dado em Å, da molécula experimental, comparados as distâncias de ligação das moléculas obtidas por otimização, sendo B3LYP/6-31-G (Calculado 1), B3LYP/6-311++G(2d,p) (Calculado 2), MP2/6-31G (Calculado 3) e MP2/6-311++G(2d,p) (Calculado 4).



5.1.2 Ângulo entre Ligações

Observando a Figura 5.5, bem como as tabelas B1, B2, B3 E B4, constantes no apêndice, pode-se notar uma excelente conformidade entre as medidas dos ângulos de ligação do MDC, em cada nível de teoria e funções de base, comparados aos dados cristalográficos.

A maior diferença percentual, para cada nível teórico e de bases utilizadas, está entre 3,4% e 4,9% vista no ângulo 52 (018-C19-H31). Isso ocorreu devido a influência causada por forças atrativas e repulsivas no meio cristalino que não é considerado nos cálculos teóricos aqui feitos. Mesmo assim, temos dados dentro da margem de erro prevista e tanto para o B3LYP como para o MP2, nota-se uma boa aproximação aos dados experimentais. Apesar da pequena diferença entre elas, o DFT se mostrou mais próximo do experimental para a base 6-311++G(2d,p), na qual funções difusas foram adicionadas nos orbitais s dos átomos de H melhorando a aproximação para esta função de base dos dados obtidos para ambos os níveis comparados aos dados experimentais. Isso porque, para descrição mais exata de ânions, complexos fracamente ligados, estados excitados, e todos os sistemas moleculares onde há elétrons fracamente ligados com expansão da nuvem eletrônica, há a necessidade de utilizar as funções difusas.

Figura 5.4 – Representação plana do movimento libracional existente no eixo de quiralidade presente no carbono 4, com a indicação do sentido de movimento.

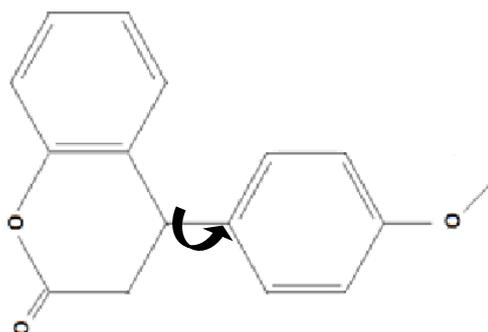
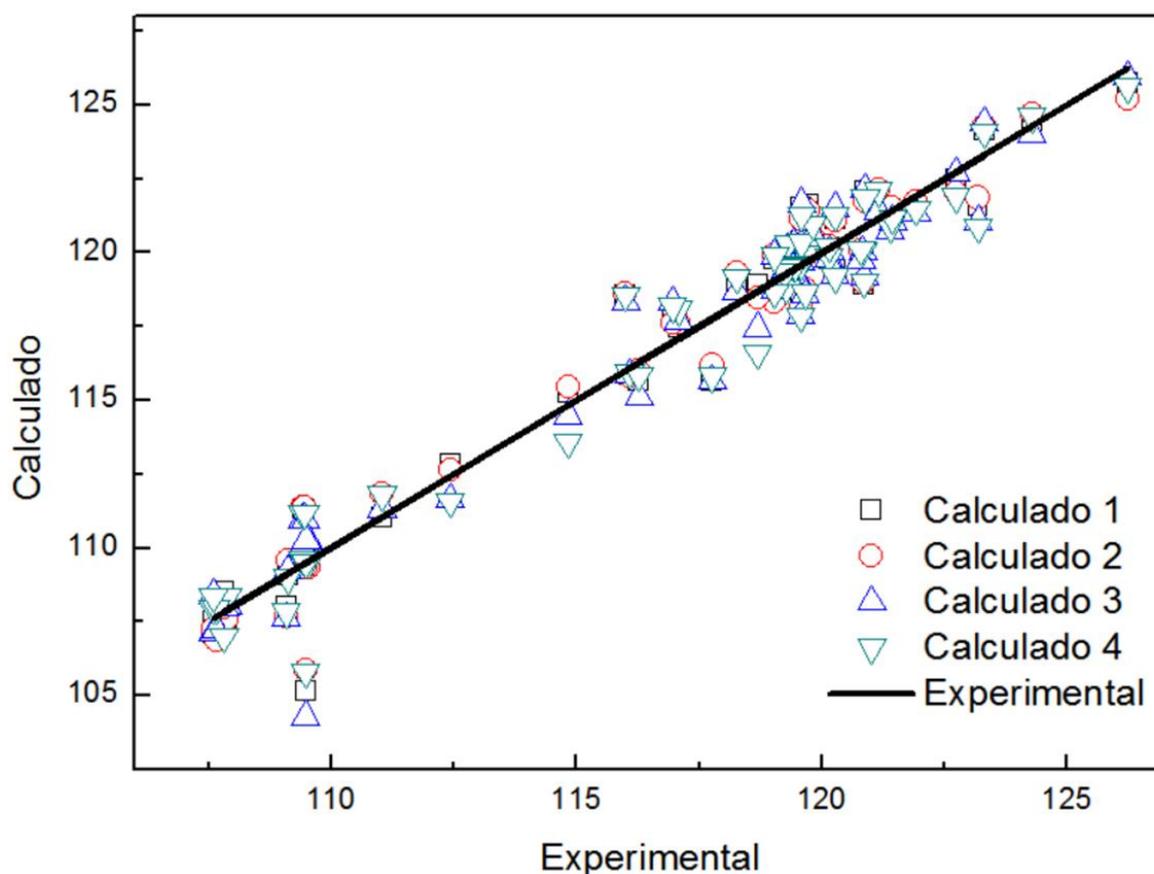


Figura 5.5 – Representação gráfica dos ângulos entre ligações da molécula experimental comparados aos ângulos entre ligações das moléculas obtidas por otimização, sendo B3LYP/6-31-G (Calculado 1), B3LYP/6-311++G(2d,p) (Calculado 2), MP2/6-31G (Calculado 3) e MP2/6-311++G(2d,p) (Calculado 4).



5.1.3 Ângulo diedral

Para realizar uma análise mais apurada dos ângulos diedros contidos nas Tabelas C1, C3, C5 e C7, em apêndice, as quais trazem exatamente os valores indicados no programa GaussView 3.0, efetuou-se uma correção, adicionando uma volta (360°) aos ângulos diedros negativos. Este procedimento nos permitiu calcular de forma mais precisa as diferenças percentuais entre as medidas de diedros nas estruturas otimizadas e as torções diedrais dos dados cristalográficos. Ao tratar todos os valores como ângulos de primeira volta se tornaram efetivamente comparáveis.

Os novos dados, corrigidos pelo método descrito, foram apresentados nas Tabelas C2, C4, C6 e C8, também em apêndice.

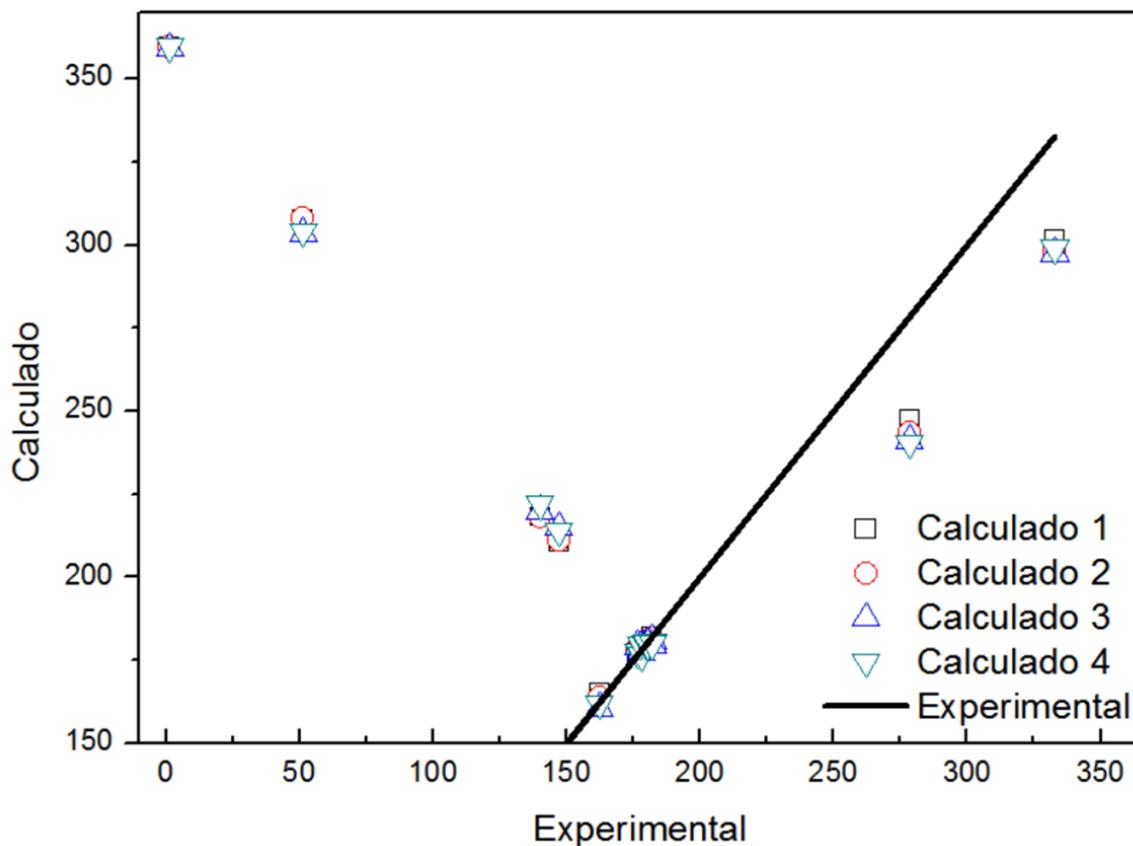
Observa-se pela Figura 5.6 que as medidas torcionais são semelhantes em todos os níveis de teoria e portanto apresentam conformações muito próximas. Este fato é destacado ao se comparar as geometrias moleculares, contidas em A, B, C e D na Figura 5.1, com suas respectivas estruturas definidas em cada função de base e em sobreposição coplanar à estrutura definida para os dados cristalográficos.

No entanto, pode-se claramente notar pela mesma Figura 5.1, que alguns diedros se destacam com diferenças percentuais significativas, 4 (O1-C2-C3-C4), 5 (C2-C3-C4-C5), 6 (C3-C4-C5-C10), 8 (C3-C4-C12-C13) e 9 (C5-C4-C12-C17), sendo que os dois últimos são referentes ao mesmo plano de torção e têm diferenças bem menores que os demais. Em todos os casos pode-se considerar que o movimento libracional existente no eixo de quiralidade presente no carbono 4 (Figura 5.4) explica a grande diferença percentual nestes diedros comparados aos dados cristalográficos pois na otimização os diedros foram definidos no estado de equilíbrio e sabe-se que no arquivo CIF a posição média adotada para os hidrogênios não necessariamente se encontra com torção que reduza o impedimento estérico entre os hidrogênios da região afetada.

No caso do diedro 15 (C16-15-O18-C19), podemos considerar que a enorme diferença percentual, aproximando-se a 100%, indique quase uma volta completa e portanto, em módulo teríamos praticamente nenhuma torção, como nos esclarece a Figura 5.1.

Outro fator a ser considerado para estas diferenças de maneira geral é o meio cristalográfico, onde não é considerado, nos cálculos teóricos, as forças inerentes à estrutura cristalina.

Figura 5.6 – Representação gráfica dos ângulos diedrais, para os átomos não hidrogenóides, da molécula experimental comparados aos da molécula obtida por otimização, utilizando B3LYP/6-31-G (Calculado 1), B3LYP/6-311++G(2d,p) (Calculado 2), MP2/6-31G (Calculado 3) e MP2/6-311++G(2d,p) (Calculado 4).



5.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES

As Tabelas 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 mostram os momentos de dipolo elétrico e as componentes de polarizabilidade de dipolo estática calculadas para as combinações de nível e funcional que apresentou melhor aproximação aos dados experimentais da molécula de MDC, B3LYP/6-311++G(2d,p), fato este evidenciado pelas propriedades geométricas já descritas e previsto na ampla literatura como a melhor aproximação para este caso. (CHAMPAGNE et al., 2005)

5.2.1 Momento de Dipolo Elétrico

A Tabela 5.1 mostra o momento dipolo do MDC e suas componentes vetoriais.

Tabela 5.1: Momento de dipolo elétrico do MDC.

Coeficientes	B3LYP/6-311++G(2d,p)		
	a.u.	Debye	10^{-30} SI
μ_x	1,51792	3,85817	12,8695
μ_y	1,36484	3,46907	11,5716
μ_z	-0,410092	-1,04235	-3,47691
μ_{total}	2,08208	5,29211	17,6526

* μ dado em unidades atômicas (a.u.), Debye (D), unidade do momento dipolar ($1D = 3,33 \times 10^{-30} C.m$) e no SI (Coulomb x metro, C.m).

Na Figura 5.7 temos a representação da estrutura espacial de uma molécula do composto MDC, otimizada em B3LYP/6-311++G(2d,p), dos eixos indicativos de coordenadas cartesianas x, y e z e ainda do vetor momento dipolo, em diversas perspectivas. Nota-se a direção e o sentido do vetor momento dipolo. Apesar da magnitude do momento dipolo não ser relativamente grande, percebe-se a tendência em relação ao plano xy. As estruturas mais eletronegativas dessa molécula estão onde se encontram os oxigênios, como mostra a Figura 5.8, corroborando com as componentes de momento dipolo e sua magnitude (Tabela 5.1) bem como explicando o caráter deformativo das nuvens eletrônicas em favor do plano xy.

Figura 5.7 –Vetor momento dipolo em diversas perspectivas para evidenciar por diversas imagens a pouca variação do momento dipolo em relação ao eixo z.

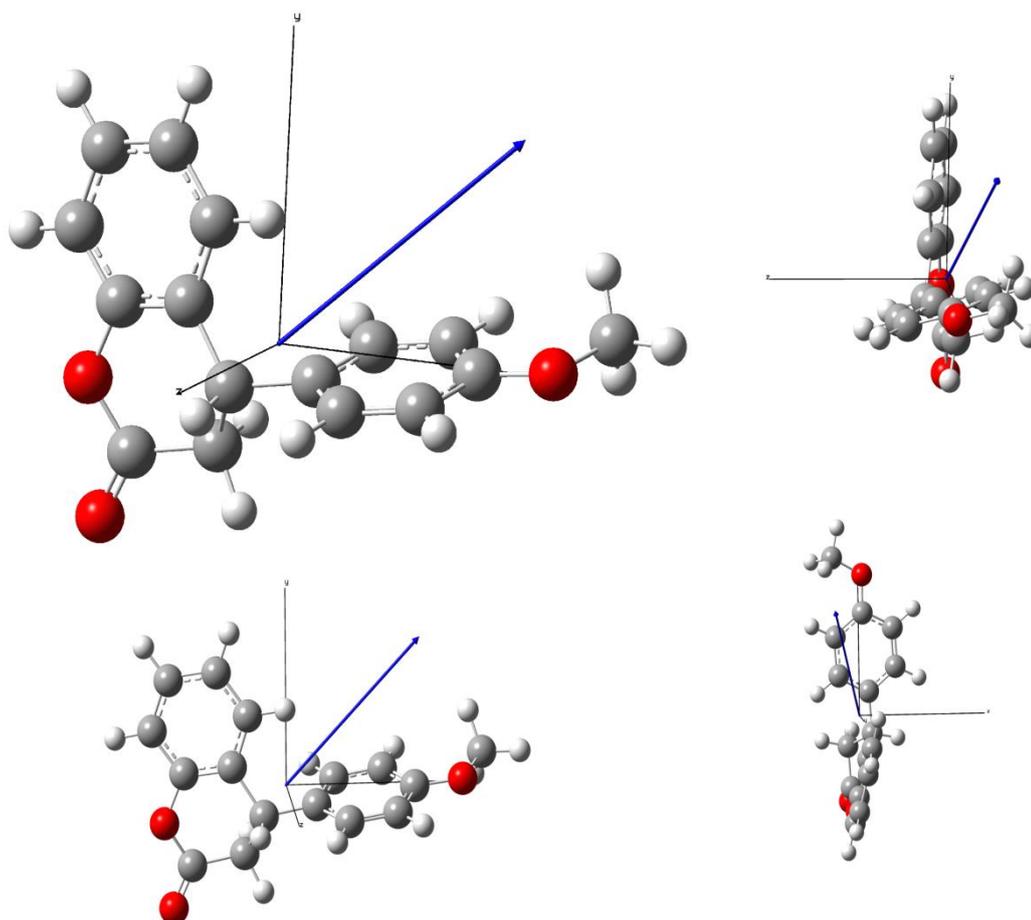
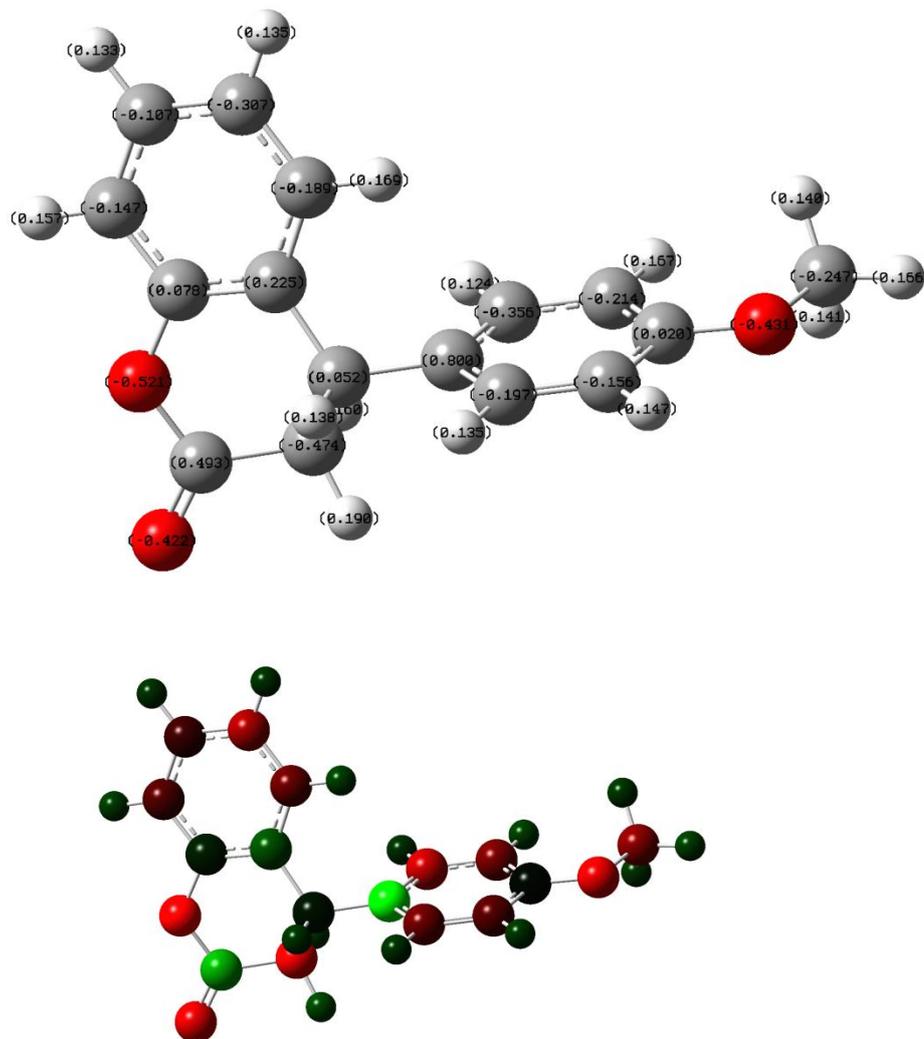


Figura 5.8 – Representação, por números e cores, das cargas de Mulliken para o composto MDC, otimizado em B3LYP/6-311++G(2d,p)



Legenda:



Se torna evidente a partir da Figura 5.8 a grande influência no momento dipolo pelo valor de carga do carbono 12 muito positivo, ativando a estrutura e contribuindo no direcionamento da distorção da nuvem eletrônica. (GUADAGNINI; BRUNS; SOUZA, 1996)

5.2.2 Polarizabilidade Linear (α) e suas componentes

A Tabela 5.2 mostra a polarizabilidade linear (α) do AC-001 e suas componentes vetoriais. A polarizabilidade é importante para reconhecer a tendência na dinâmica de resposta óptica e por esse motivo para comparação com β e γ . A partir das componentes contidas na Tabela 5.2 e da Equação 2.8 pode-se chegar a polarizabilidade linear média, $\langle\alpha\rangle = 29,3547 \cdot 10^{-24} \text{esu}$, a qual denota um valor considerável e não surpreendente já que a presença de quiralidade na molécula já sugeria esta tendência.

A partir dos valores das componentes que descrevem a direção axial e dos valores de momento dipolo definidos na Tabela 5.1 podemos entender que existe uma distorção da densidade eletrônica a favor da direção dos eixos tendenciosa à direção de momento dipolo. (LABIDI; DJEBAILI, 2010; PROCÓPIO; CESAR, 2009)

Assim, conclui-se que efeitos lineares como absorção e reflexão podem facilmente ser notados neste composto.

Tabela 5.2: Componentes de Polarizabilidade Linear do MDC.

Componentes de polarizabilidade linear (α)			
Coefficientes	B3LYP/6-311++G(2d,p)		
	au	10^{-24} esu	10^{-40} SI
α_{xx}	255,905	37,9212	42,1931
α_{yx}	1,49275	0,221203	0,246122
α_{yy}	192,809	28,5713	31,7898
α_{zx}	4,39031	0,650577	0,723865

α_{zy}	-6,04189	-0,895315	-0,996172
α_{zz}	145,573	21,5717	24,0018
α_{iso}	198,096	29,3547	32,6616
α_{aniso}	96,7822	14,3416	15,9572

* α é dado em a.u. (unidades atômicas) onde α (a.u.) = $1,4817 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ (esu) , esu (unidades de carga eletrostática) onde $1 \text{ esu} = 3,335641 \times 10^{-10} \text{ C}$, e no SI dado em $\text{C.m}^2.\text{V}^{-1}$, usualmente chamado de volume de polarizabilidade com unidades de cm^3 ou em $\text{Å}^3 = 10^{-24} \text{ cm}^3$.

5.2.3 Hiperpolarizabilidade de primeira ordem (β) e suas componentes

A tabela 5.3 mostra as componentes de hiperpolarizabilidade de 1ª ordem (β) do MDC. Claramente, observamos que essa molécula tem maior componente da polarização na direção axial; no entanto, componentes perpendiculares de polarização têm contribuição relativa. Assim, a polarização quase planar é esticado ao longo do eixo Y e contratado ao longo do eixo Z e o dipolo formado ao longo dos eixos XYZ é menos esticado ao longo da direção perpendicular ao momento dipolo. O plano que contém XX e XY, contém a maior parte da hiperpolarizabilidade, como podemos notar nos valores de β_{xxx} e β_{yyy} em comparação com β_{zzz} , constantes na Tabela 5.3.

Isto significa que esta molécula é opticamente reativa na direção X com pequenas oscilações de direção comparados ao do vetor momento dipolo. Além disso o valor médio intrínseco da hiperpolarizabilidade de 1ª ordem, definido a partir da Equação 2.10, $\beta_{tot} = 7,413 \times 10^{-30} \text{ esu}$, se mostra pequeno comparado aos de muitos outros materiais contidos na literatura

como (BARANOWSKA-ŁĄCZKOWSKA et al., 2013; BOIXEL et al., 2014; PROCÓPIO; CESAR, 2009).

Apesar de materiais orgânicos conjugados costumarem apresentar bons resultados devido à deslocalização de elétrons π , nessa molécula podemos observar valores relativamente baixos de momento dipolo, polarizabilidade linear e hiperpolarizabilidade de 1ª ordem caracterizados pela dificuldade de movimentação dos elétrons π na estrutura relativamente curvada.

Todavia, só o fato de apresentar valores de polarizabilidade e hiperpolarizabilidade menor que a média da literatura não exclue esta molécula de ser utilizada na produção de efeitos ópticos não lineares pois outras propriedades como estabilidade química e custo de produção são importantes e devem ser considerados em análises futuras. (PRASAD; WILLIAMS, 1991)

Tabela 5.3: Componentes de Hiperpolarizabilidade de 1ª ordem do MDC.

Componentes de hiperpolarizabilidade de 1ª ordem (β)			
Coefficientes	B3LYP/6-311++G(2d,p)		
	au	10^{-30} esu	10^{-50} SI
β_x	-681,898	-5,89107	-2,18641
β_y	517,234	4,4685	1,65844
β_z	-60,7134	-0,524516	-0,194669
β_{xxx}	-331,868	-2,86708	-1,06409
β_{xyy}	11,0628	0,0955742	0,0354714
β_{yyx}	63,945	0,552435	0,205031
β_{yyy}	123,665	1,06837	0,396516

β_{xxz}	25,5686	0,220893	0,0819823
β_{yxz}	-7,76335	-0,0670693	-0,0248921
β_{yyz}	-29,7786	-0,257264	-0,0954808
β_{zxx}	40,624	0,35096	0,130255
β_{zyz}	37,6831	0,325553	0,120826
β_{zzz}	-16,0279	-0,138468	-0,0513912
$\beta_{ }(\mathbf{z})$	-12,1427	-0,104903	-0,0389338
$\beta_{\perp\perp}(\mathbf{z})$	-4,04756	-0,0349677	-0,0129779
$\beta_{ }$	171,604	1,48253	0,550226

* β é dado em a.u., esu e no SI, sendo β (a.u.) = $8,6392 \times 10^{-33} \text{ cm}^4 \text{ statvolt}^{-1}$ (esu).

5.2.4 Hiperpolarizabilidade de segunda ordem (γ) e suas componentes

A Tabela 5.4 mostra a hiperpolarizabilidade de 2ª ordem (γ) do MDC. Como observado na Tabela 5.4 essa molécula tem maior componente da polarização na direção axial, evidenciando um comportamento acentuado na direção paralela à direção do momento dipolo, mas com magnitude relativamente pequena. Esse valor pequeno de hiperpolarizabilidade média de segunda ordem, definida a partir da Equação 2.11, $\langle \gamma \rangle = 26,725 \times 10^{-36} \text{ esu}$, se deve à pequena distorção na densidade eletrônica da molécula causada pelo campo, nitidamente descrito nos dados de momento dipolo e polarizabilidades. Sabe-se que dentre outros fatores que afetam as hiperpolarizabilidades estão a geometria da molécula e a existência ou não de torções na cadeia, o que reduzem a mobilidade dos elétrons π .

Tabela 5.4: Componentes de hiperpolarizabilidade de 2ª ordem do MDC.

Componentes de Hiperpolarizabilidade de 2ª ordem (γ)			
Coefficientes	B3LYP/6-311++G(2d,p)		
	au	10^{-36} esu	10^{-61} SI
γ_{xxxx}	94090,5	47,3905	58,669
γ_{xyyx}	-2409,66	-1,21367	-1,50251
γ_{xxyy}	17738	8,93411	11,0603
γ_{yxyy}	-2899,05	-1,46017	-1,80767
γ_{yyyy}	52348,4	26,3663	32,6412
γ_{xxzx}	-3313,19	-1,66875	-2,0659
γ_{xxzy}	-626,516	-0,315557	-0,390656
γ_{yxzy}	-848,746	-0,427488	-0,529226
γ_{yyzy}	-780,222	-0,392974	-0,486498
γ_{xxzz}	13907,7	7,00487	8,67196
γ_{yxzz}	-1421,39	-0,715912	-0,886292
γ_{yyzz}	13621,5	6,86074	8,49352
γ_{zxzz}	-927,772	-0,467291	-0,578501
γ_{zyzz}	2187,58	1,10182	1,36404
γ_{zzzz}	28332,6	14,2703	17,6664
$\gamma_{ }$	53061,5	26,7255	33,0859
$\gamma_{\perp\perp}$	17687,2	8,90849	11,0286

* γ é dado em a.u., esu e no SI, sendo γ (a.u.) = $5,0367 \times 10^{-40}$ cm⁵ statvolt⁻² (esu).

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO

Nas quatro otimizações, os valores da distância de ligação são maiores que os valores descritos nos dados cristalográficos. O comprimento de ligação, em relação ao hidrogênio ligado aos carbonos na estrutura molecular apresenta uma diferença, para maior em relação aos dados de comprimento de ligação obtidos por DRX, que varia de 10% a 24%, aproximadamente. Como os átomos de hidrogênio tendem a ter amplitudes vibracionais e libracionais maiores do que os outros átomos, é comum calcular as posições de hidrogênio de acordo com valores médios de comprimento de ligação, gerando assim essa diferença. Todavia, as técnicas de cálculo teórico utilizadas são consideradas equivalentes e confiáveis em toda a literatura, e assim pode-se afirmar que há consistência nos dados obtidos com leves variações comparando os níveis e funções de base utilizados.

Para a ligação 32 (O18-C19), foi observado diferenças de cerca de 3% e 4% para B3LYP/6-31G e MP2/6-31G, respectivamente, enquanto que para B3LYP/6-311++G(2d,p) e MP2/6-311++G(2d,p), a diferença foi próxima de 1%, sendo DFT polarizada e difusa a melhor aproximação considerando todos os comprimentos de ligação.

Para a ligação 21 (C12-C13) observou-se novamente uma menor diferença percentual para funções de base polarizadas e difusas, sendo que para esta ligação notou-se um aumento do comprimento em relação aos dados experimentais (entre 6,5% e 7,9%), devido a um impedimento estérico causado pela aglomeração de hidrogênios nesta região já que nos cálculos teóricos os hidrogênios apresentaram maiores comprimentos de ligação, isso induziu a um aumento no comprimento da ligação 21 também. Outras variações comparativas observadas nos comprimentos de ligações são menores que 2% exceto para as ligações 1 (O1-C2), 2 (C2-C3), 3 (C2-O11) e 32 (O18-C19).

Para os ângulos de ligação a maior diferença percentual, para cada nível teórico e de bases utilizadas, está entre 3,4% e 4,9% vista no ângulo 52 (O18-C19-H31). Isso ocorreu devido a influência causada por forças atrativas e repulsivas no meio cristalino que não é considerado nos cálculos teóricos aqui feitos. Mesmo assim, tanto para o B3LYP como para o MP2, nota-se uma boa aproximação aos dados experimentais e, mesmo com uma pequena diferença entre elas, o DFT se mostrou mais próximo do experimental para a base 6-311++G(2d,p).

Para os ângulos diedrais pode-se observar que as diferenças de torção se dão ao se considerar que o movimento libracional existente no eixo de quiralidade presente no carbono 4, o qual é causado pelo impedimento estérico entre os hidrogênios presentes ali, explica a grande diferença percentual nestes diedros comparados aos dados cristalográficos pois na otimização os diedros foram definidos no estado de equilíbrio e sabe-se que no arquivo CIF a posição média adotada para os hidrogênios não necessariamente se encontra com torção que reduza o impedimento estérico entre os hidrogênios da região afetada. No caso do diedro 15 (C16-C15-O18-C19) pode-se tratar como uma diferença inexistente ao considerar uma volta completa. Dessa forma os valores de diedros obtidos são coerentes com os dados cristalográficos.

Apesar da magnitude do momento dipolo não ser relativamente grande, percebe-se a tendência em relação ao plano xy. As estruturas mais eletronegativas dessa molécula estão onde se encontram os oxigênios, corroborando com as componentes de momento dipolo e sua magnitude, bem como explicando o caráter deformativo das nuvens eletrônicas em favor do plano xy.

A polarizabilidade linear média, $\langle\alpha\rangle = 29,3547 \cdot 10^{-24} \text{esu}$, a qual denota um valor considerável e não surpreendente já que a presença de quiralidade na

molécula já sugeria esta tendência. Observa-se, juntamente com os maiores valores das componentes do tensor e dos valores de momento dipolo, que existe uma distorção da densidade eletrônica a favor da direção dos eixos, tendenciosa à direção de momento dipolo. Assim, conclui-se que efeitos lineares como absorção e reflexão podem facilmente ser notados neste composto.

Já que os valores observados para as componentes β_{xxx} e β_{yyy} em comparação com β_{zzz} da hiperpolarizabilidade de primeira ordem são maiores, e o valor médio intrínscio da hiperpolarizabilidade de 1ª ordem, $\beta_{tot} = 7,413 \times 10^{-30} esu$, se mostra discreto, comparado aos de muitos outros materiais contidos na literatura, devido a presença de acentuada torção na estrutura molecular. Essa curvatura impede a fluidez adequada dos elétrons π ao longo da estrutura.

Conclui-se assim que esta molécula é opticamente reativa na direção x com pequenas oscilações de direção comparados ao do vetor momento dipolo mas que, apesar das expectativas iniciais, não demonstra ser uma molécula com fortes aplicações na geração de segundo harmônico. Todavia, cálculos que considerem a frequência da luz incidente (não estáticos) podem contribuir para se chegar a novas conclusões sobre este assunto.

Foi calculado, também, um valor singelo de hiperpolarizabilidade média de segunda ordem, $\langle \gamma \rangle = 26,725 \times 10^{-36} esu$, a qual também se deve à pequena distorção na densidade eletrônica da molécula causada pelo campo, nitidamente descrito nos dados de momento dipolo e polarizabilidades. Sabe-se que dentre outros fatores que afetam as hiperpolarizabilidades estão a geometria da molécula e a existência ou não de torções na cadeia, o que reduzem a mobilidade dos elétrons π .

Mesmo para resultados discretos de polarizabilidades e hiperpolarizabilidades, os quais indicam pouca tendência à aplicações na óptica não linear, o composto MDC ainda pode ser tomado como o ponto de partida para o desenvolvimento de derivados ideais à aplicações ópticas não lineares. Isso porque diversos fatores podem pesar na aplicabilidade de um composto, bem como outros estudos que contribuam para aprimoramento dos dados obtidos até aqui. Assim, pode-se inicialmente, além de realizar cálculos dinâmicos para a frequência da onda incidente, levar em conta também cálculos à luz da dinâmica molecular e então, se for o caso, se utilizar de novas estratégias de *design*. (LI; LI; QIN, 2011)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, L. C.; KARO, A. M. Basis Functions for Ab Initio Calculations. **Reviews of Modern Physics**, v. 32, n. 2, p. 275–285, 1 abr. 1960.

ALLEN, M. J.; TOZER, D. J. Helium dimer dispersion forces and correlation potentials in density functional theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 117, n. 24, p. 11113–11120, 2002.

ANTUNES, A. et al. Método de Hartree-Fock: dois exemplos analiticamente solúveis. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 21, n. 2, p. 221, 1999.

ARENDDT, A. et al. Spectral dependence of nonlinear optical properties of symmetrical octatetraynes with p-substituted phenyl end-groups. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 17, n. 20, p. 13680–8, 28 maio 2015.

ARRUDA, P. M. **Algumas considerações sobre conjuntos de bases para cálculos de propriedades elétricas**. Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo, 2009.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. Physical Chemistry. In: **Atkins Physical Chemistry**. [s.l: s.n.]. p. 371–837.

AVRAMOPOULOS, A. et al. Linear and nonlinear optical properties of some organoxenon derivatives. **The Journal of chemical physics**, v. 127, n. 21, p. 214102, 7 dez. 2007.

BARANOWSKA-ŁĄCZKOWSKA, A. et al. On the performance of long-range-corrected density functional theory and reduced-size polarized LPol-n basis sets in computations of electric dipole (hyper)polarizabilities of π -conjugated molecules. **Journal of computational chemistry**, v. 34, n. 10, p. 819–26, 5 abr. 2013.

BASS, M. et al. **Handbook of Optics: Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics**. New York, USA: McGraw-Hill, 2009.

BAUTISTA, J. E. Q. **Estudo das propriedades ópticas não lineares de éxcitons em pontos quânticos**. Maceió: Universidade Federal de Alagoas, 2013.

BEZERRA, A.G., J. et al. Experimental and computational studies of optical nonlinearities in mesoionic compounds. **Technical Digest. CLEO/Pacific**

Rim '99. Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, v. 3, 1999.

BOIXEL, J. et al. Second-order NLO switches from molecules to polymer films based on photochromic cyclometalated platinum(II) complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 14, p. 5367–75, 9 abr. 2014.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 20, n. 84, p. 457–484, 1927.

BORN, M.; WOLF, E. **Principles of optics: Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light**. 7. ed. Cambrigde, UK: Cambridge University Press, 1999.

BOSSHARD, C. Cascading of Second-Order Nonlinearities in Polar Materials. **Advanced Materials**, v. 8, n. 5, p. 385–397, maio 1996.

BOUDRIOUA, A. Non-linear Effects in Integrated Optics. In: **Photonic Waveguides: Theory and Applications**. London, UK: ISTE, 2009. p. 125–186.

BOYD, R. W. **Nonlinear Optics**. [s.l.] Academic Press, 2008.

BRANDÃO, I. et al. An ab initio study of electric properties of linear (HCN)_N and (HNC)_N aggregates in gas phase. **Chemical Physics Letters**, v. 580, n. August, p. 9–13, 2013.

BREDAS, J. L. et al. Third-Order Nonlinear Optical Response in Organic Materials: Theoretical and Experimental Aspects. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 1, p. 243–278, jan. 1994.

BREITZER, J. G. et al. Third-order nonlinear optical properties of sulfur-rich compounds. **Journal Of Physical Chemistry A**, v. 103, n. 35, p. 6930–6937, 1999.

BRÜNGER, A. T. Free R value: a novel statistical quantity for assessing the accuracy of crystal structures. **Nature**, v. 355, n. 6359, p. 472–475, 30 jan. 1992.

CAMARGO, A. J.; NAPOLITANO, H. B.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. Theoretical investigation of the intramolecular hydrogen bond formation, non-linear optic properties, and electronic absorption spectra of the 8-

hydroxiquinoline. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 816, n. 1-3, p. 145–151, 1 ago. 2007.

CAPELLE, K. A Bird 's-Eye View of Density-Functional Theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 4A, p. 1318–1343, 2006.

CHAMPAGNE, B. et al. Basis set and electron correlation effects on the polarizability and second hyperpolarizability of model open-shell pi-conjugated systems. **The Journal of chemical physics**, v. 122, n. 11, p. 114315, 15 mar. 2005.

CHATTHA, F. A. et al. Potential antibacterial activity of coumarin and coumarin-3-acetic acid derivatives. **Pakistan journal of pharmaceutical sciences**, v. 28, n. 3, p. 819–23, maio 2015.

CHEMLA, D. S.; ZYSS, J. **Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals** Academic Press, , 1987.

COE, B. J. et al. Nonlinear Optical Chromophores with Two Ferrocenyl, Octamethylferrocenyl, or 4-(Diphenylamino)phenyl Groups Attached to Rhenium(I) or Zinc(II) Centers. **Organometallics**, v. 34, n. 9, p. 1701–1715, 11 maio 2015.

COHEN, H. D.; ROOTHAAN, C. C. J. . **Chem. Phys.**, p. 34–43, 1965.

DICKSON, R. M.; BECKE, A. D. Local Density-Functional Polarizabilities and Hyperpolarizabilities at the Basis-Set Limit. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 40, p. 16105–16108, jan. 1996.

FISCHER, P.; HACHE, F. **Nonlinear optical spectroscopy of chiral molecules** Chirality, 2005.

FLYTZANIS, C. Nonlinear Optics. In: BROWN, T. G. et al. (Eds.). . **The Optics Encyclopedia**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2007. p. 1617–1699.

FONSECA, T. L. et al. A theoretical investigation of electric properties of L-arginine phosphate monohydrate including environment polarization effects. **Journal of Chemical Physics**, v. 133, n. 14, 2010.

FORESMAN, J. B.; FRISCH, A. **Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods**. 2. ed. Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc., 1995.

FRANKEN, P. A. et al. Generation of optical harmonics. **Phys. Rev. Letters**, v. 7, n. 4, p. 118–119, 1961.

FRANKEN, P. A.; WARD, J. F. Optical harmonics and nonlinear phenomena. **Reviews of Modern Physics**, v. 35, n. 1, p. 23–29, 1963.

FRISCH, M. J. et al. **GAUSSIAN 09W TUTORIAL AN INTRODUCTION TO COMPUTATIONAL CHEMISTRY USING G09W AND AVOGADRO SOFTWARE**. Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc., 2009.

GARZA, A. J.; JIMÉNEZ-HOYOS, C. A.; SCUSERIA, G. E. Capturing static and dynamic correlations by a combination of projected Hartree-Fock and density functional theories. **Journal of Chemical Physics**, v. 138, n. 13, 2013.

GUADAGNINI, P.; BRUNS, R.; SOUZA, A. DE. Cargas atômicas em moléculas. **Química Nova**, v. 19, n. 2, p. 148–155, 1996.

GUBLER, U. et al. Scaling law for second-order hyperpolarizability in poly(triacetylene) molecular wires. **Optics Letters**, v. 24, n. 22, p. 1599–1601, 1999.

HARLOW, R. L. Troublesome Crystal Structures: Prevention, Detection, and Resolution. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 101, n. 3, p. 327–339, 1996.

HOHENBERG, P. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, nov. 1964.

HOLTON, J. M. et al. The R-factor gap in macromolecular crystallography: an untapped potential for insights on accurate structures. **The FEBS journal**, v. 281, n. 18, p. 4046–60, set. 2014.

HUIJTS, R. A.; HESSELINK, G. L. J. Length dependence of the second-order polarizability in conjugated organic molecules. **Chemical Physics Letters**, v. 156, n. 2-3, p. 209–212, mar. 1989.

JENSEN, L. et al. Polarizability of molecular clusters as calculated by a dipole interaction model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 10, p. 4001, 8 mar. 2002.

KANIS, D. R.; RATERN, M. A.; MARKS, T. J. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects. **Chemical Reviews**, v. 94, p. 195–242, 1994.

KINZA ASLAM, K. et al. Short communication: synthesis and applications of Coumarin. **Pakistan journal of pharmaceutical sciences**, v. 23, n. 4, p. 449–454, 2010.

KIRTMAN, B. et al. Comment on "The hyperpolarizability of trans-butadiene: A critical test case for quantum chemical models" [J. Chem. Phys. [bold 106], 1827 (1997)]. **The Journal of Chemical Physics**, v. 108, n. 10, p. 4355–4357, 1998.

KLEINMAN, D. A. Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media. **Physical Review**, v. 126, n. 6, p. 1977–1979, 15 jun. 1962.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, nov. 1965.

LABIDI, N. S.; DJEBAILI, A. AM1 and DFT study of polarizability of nitrogen-containing octatetraene with donor substituents: Comparative investigation. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 191–195, abr. 2010.

LACIVITA, V. et al. Calculation of longitudinal polarizability and second hyperpolarizability of polyacetylene with the coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham scheme: where it is shown how finite oligomer chains tend to the infinite periodic polymer. **The Journal of chemical physics**, v. 136, n. 11, p. 114101, 21 mar. 2012.

LEVINE, B. F.; BETHEA, C. G. Second and third order hyperpolarizabilities of organic molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 63, n. 6, p. 2666, 3 set. 1975.

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

LIRA, B. F. et al. Efeito de substituintes nas propriedades ópticas não-lineares sobre anéis mesoiônicos dos sistemas 1,3-tiazólio-5-tiolato. **Sociedade Brasileira de Química (SBQ)**, v. 43, n. 12, p. 3942, 1999.

LIST, N. H. et al. On the Relation Between Nonlinear Optical Properties of Push-Pull Molecules and the Metric of Charge Transfer Excitations. **Journal of Chemical Theory and Computation**, p. 1–31, jul. 2015.

MACHADO, A. E. A.; COSTA, M. B. S.; PAVÃO, A. C. Nonlinear Optical Properties of Halogenated Aniline Oligomers. **Journal of Materials Science Research**, v. 2, n. 2, 2013.

MARSHALL, M. E. et al. An updated review of the clinical development of coumarin (1,2-benzopyrone) and 7-hydroxycoumarin. **Journal of Cancer Research and Clinical Oncology**, v. 120, n. S1, p. S39–S42, jan. 1994.

MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology (The “Gold Book”)**. [s.l.] Blackwell Scientific Publications, Oxford, 2014.

MIEHLICH, B. et al. **Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and Lee, Yang and Parr** **Chemical Physics Letters**, 1989.

MINCK, R. W.; TERHUNE, R. W.; WANG, C. C. Nonlinear optics. **Applied optics**, v. 5, n. 10, p. 1595–612, 1 out. 1966.

MURPHY, D. M. et al. Synthesis of icosahedral carboranes for second-harmonic generation. Part 2. **Journal of Materials Chemistry**, v. 3, n. 2, p. 139, 1 jan. 1993.

OLIVEIRA, P. J. P. DE. **Conjuntos de bases gaussianas para os átomos de H até Ar: Aplicações em cálculos HF, MP2 e DFT de propriedades elétricas e magnéticas moleculares**. Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo, 2010.

LOUDAR, J. L. Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic compounds. **The Journal of Chemical Physics**, v. 67, n. 2, p. 446, 26 ago. 1977.

PAPADOPOULOS, M. G.; SADLEJ, A. J.; LESZCZYNSKI, J. **Non-Linear Optical Properties of Matter**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006. v. 1

PARR, R. G. On the genesis of a theory. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 37, n. 4, p. 327–347, 1990.

PASCHALIS, E.; WEISS, A. Hartree-Fock-Roothaan wave functions, electron density distribution, diamagnetic susceptibility, dipole polarizability and antishielding factor for ions in crystals. **Theoretica Chimica Acta**, v. 13, n. 5, p. 381–408, 1969.

PAULEY, M. A. et al. Determination of first hyperpolarizability of nonlinear optical chromophores by second harmonic scattering using an external reference. **The Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 20, p. 7821, 22 maio 1996.

PETIT, Y. et al. Recent advances in monoclinic crystal optics. **Laser and Photonics Reviews**, v. 7, n. 6, p. 920–937, 25 nov. 2013.

PIOVESAN, E. **Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos e organometálicos**. São Carlos, SP: Universidade de São Paulo, 2009.

PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. **Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers**. New York, USA: J.Wiley and Sons, Inc., 1991.

PROCÓPIO, M. B.; CESAR, A. Polarizabilidades e primeira hiperpolarizabilidades elétricas dipolares de ésteres E-4-amino-trans-1,3-butadienil-(1',2'-di-hidroxibenzeno) de boro, alumínio e gálio. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1157–1163, 2009.

SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. NONLINEAR OPTICS. In: **Fundamentals of Photonics**. Wiley Series in Pure and Applied Optics. New York, USA: John Wiley and Sons, Inc., 1991. p. 737–798.

SANTOS, O. L. **Efeitos de solvente sobre Propriedades Elétricas Estáticas de Compostos Mesoiónicos**. Goiânia: Universidade Federal de Goiás, 2010.

SARAÇOĞLU, H.; SARIÖZ, Ö.; ÖZNERGİZ, S. Crystal structure, spectroscopic investigations and quantum chemical calculational studies of N-diphenylphosphino-4-methylpiperidine sulfide. **Journal of Molecular Structure**, v. 1063, n. 1, p. 170–177, 2014.

SHEN, Y. R. **The Principles of Nonlinear Optics**. New York, USA: John Wiley and Sons, Inc., 1984.

SILVA, A. M. S. et al. Theoretical nonlinear optics equivalence between mesoionic and polyenic bridges in push-pull compounds. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 3b, p. 583–588, jun. 2005.

SILVA, J. L. F. **Síntese de análogos de diidrocumarina e avaliação da atividade anticolinesterásica**. Anápolis: Universidade Estadual de Goiás, 2011.

STODT, D.; HÄTTIG, C. Embedded cluster density functional and second-order Møller-Plesset perturbation theory study on the adsorption of N₂ on the rutile (110) surface. **The Journal of chemical physics**, v. 137, n. 11, p. 114705, 21 set. 2012.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. 1st Ed.Rev ed.New York: Dover Publications Inc., 1996.

THOMPSON, R. J.; MOELLER, T. M. A Maxwell formulation for the equations of a plasma. **Physics of Plasmas**, v. 19, n. 1, 2012.

VEERARAGHAVAN, S.; MAZZIOTTI, D. A. Global solutions of Hartree-Fock theory and their consequences for strongly correlated quantum systems. **Physical Review A**, v. 89, n. 1, p. 010502, 27 jan. 2014.

VENUGOPALA, K. N.; RASHMI, V.; ODHAV, B. Review on natural coumarin lead compounds for their pharmacological activity. **BioMed Research International**, v. 2013, p. 14, 2013.

VERBIEST, T. et al. Second-order nonlinear optical materials: recent advances in chromophore design. **J. Mater. Chem.**, v. 7, n. 11, p. 2175–2189, 1997.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos - Simulação Computacional**. 1. ed. São Paulo, SP: Livraria da Física, 2004.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. **Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis** *Canadian Journal of Physics*, 1980.

WHETTEN, R. L.; EZRA, G. S.; GRANT, E. R. Molecular Dynamics Beyond the Adiabatic Approximation: New Experiments and Theory. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 36, n. 1, p. 277–320, 1985.

WU, H.-Y.; CHAUDHARI, A.; LEE, S.-L. Theoretical studies on nonlinear optical properties of formaldehyde oligomers by ab initio and density functional theory methods. **Journal of computational chemistry**, v. 26, n. 15, p. 1543–1564, 2005.

ZILIO, S. C. **Óptica Moderna - Fundamentos e aplicações**. 1. ed. São Carlos, SP: Compacta, 2009.

APÊNDICE

As tabelas A1, A2, A3 e A4 mostram as distâncias de ligação presentes no MDC em comparação com os dados cristalográficos contidos no arquivo CIF, obtidos por DRX, e as respectivas diferenças percentuais ($\Delta\%$) para cada nível de otimização utilizado, B3LYP/6-31G, B3LYP/6-311++G(2d,p), MP2/6-31G e MP2/6-311++G(2d,p).

Tabela A1: Distância de ligação, d (Å), otimizados por **B3LYP/6-31-G** do MDC.

	Átomos	$d_{\text{B3LYP/6-31-G}}$	$d_{\text{Exp. (Cif)}}$	$\Delta\%_{\text{B3LYP/6-31G vs DRX}}$
1	O1-C2	1,225	1,197	2,261%
2	C2-C3	1,510	1,477	2,216%
3	C2-O11	1,399	1,371	2,028%
4	C3-H20	1,092	0,969	11,230%
5	C3-H21	1,099	0,970	11,768%
6	C3-C4	1,554	1,537	1,090%
7	C4-H22	1,102	0,980	11,040%
8	C4-C5	1,527	1,502	1,608%
9	C5-C6	1,403	1,379	1,718%
10	C6-C7	1,394	1,383	0,788%
11	C6-O11	1,416	1,402	0,966%
12	C7-H26	1,083	0,930	14,150%
13	C7-C8	1,397	1,386	0,804%
14	C8-H25	1,085	0,930	14,268%
15	C8-C9	1,401	1,370	2,180%
16	C9-H24	1,085	0,929	14,367%
17	C9-C10	1,399	1,373	1,881%

18	C10-H23	1,084	0,930	14,222%
19	C10-C5	1,402	1,398	0,318%
20	C4-C12	1,522	1,518	0,290%
21	C12-C13	1,407	1,306	7,182%
22	C13-H27	1,086	0,930	14,395%
23	C13-C14	1,393	1,368	1,815%
24	C14-H28	1,084	0,930	14,173%
25	C14-C15	1,402	1,382	1,436%
26	C15-C16	1,402	1,376	1,841%
27	C16-H29	1,083	0,831	23,272%
28	C16-C17	1,400	1,386	0,970%
29	C17-H30	1,086	0,930	14,378%
30	C17-C12	1,404	1,387	1,179%
31	C15-O18	1,390	1,373	1,215%
32	O18-C19	1,452	1,407	3,092%
33	C19-H31	1,089	0,959	11,956%
34	C19-H32	1,096	0,960	12,442%
35	C19-H33	1,096	0,960	12,446%

Tabela A2: Distância de ligação, d (Å), otimizados por **B3LYP/6-311++G(2d,p)** do MDC

	Átomos	$d_{\text{B3LYP/6-311++G(2d,p)}}$	$d_{\text{Exp. (Cif)}}$	$\Delta\%_{\text{B3LYP/6-311++G(2d,p) vs DRX}}$
1	O1-C2	1,198	1,197	0,046%
2	C2-C3	1,509	1,477	2,119%
3	C2-O11	1,371	1,371	0,019%
4	C3-H20	1,088	0,969	10,969%

5	C3-H21	1,096	0,970	11,458%
6	C3-C4	1,541	1,537	0,265%
7	C4-H22	1,097	0,980	10,696%
8	C4-C5	1,519	1,502	1,126%
9	C5-C6	1,395	1,379	1,177%
10	C6-C7	1,388	1,383	0,380%
11	C6-O11	1,390	1,402	0,828%
12	C7-H26	1,083	0,930	14,091%
13	C7-C8	1,388	1,386	0,178%
14	C8-H25	1,083	0,930	14,139%
15	C8-C9	1,391	1,370	1,526%
16	C9-H24	1,083	0,929	14,221%
17	C9-C10	1,390	1,373	1,256%
18	C10-H23	1,083	0,930	14,110%
19	C10-C5	1,394	1,398	0,275%
20	C4-C12	1,517	1,518	0,068%
21	C12-C13	1,398	1,306	6,553%
22	C13-H27	1,085	0,930	14,271%
23	C13-C14	1,386	1,368	1,270%
24	C14-H28	1,083	0,930	14,110%
25	C14-C15	1,396	1,382	0,993%
26	C15-C16	1,396	1,376	1,409%
27	C16-H29	1,081	0,831	23,121%
28	C16-C17	1,392	1,386	0,444%
29	C17-H30	1,085	0,930	14,247%
30	C17-C12	1,393	1,387	0,441%

31	C15-O18	1,363	1,373	0,737%
32	O18-C19	1,421	1,407	0,967%
33	C19-H31	1,088	0,959	11,832%
34	C19-H32	1,094	0,960	12,262%
35	C19-H33	1,094	0,960	12,267%

Tabela A3: Distância de ligação, d (Å), otimizados por **MP2/6-31-G** do MDC.

	Átomos	d_{MP2/6-31-G}	d_{Exp. (Cif)}	Δ%_{MP2/6-31G vs DRX}
1	O1-C2	1,241	1,197	3,577%
2	C2-C3	1,521	1,477	2,901%
3	C2-O11	1,427	1,371	3,930%
4	C3-H20	1,098	0,969	11,723%
5	C3-H21	1,102	0,970	12,013%
6	C3-C4	1,559	1,537	1,439%
7	C4-H22	1,107	0,980	11,504%
8	C4-C5	1,530	1,502	1,810%
9	C5-C6	1,413	1,379	2,385%
10	C6-C7	1,405	1,383	1,588%
11	C6-O11	1,436	1,402	2,336%
12	C7-H26	1,090	0,930	14,654%
13	C7-C8	1,410	1,386	1,706%
14	C8-H25	1,090	0,930	14,706%
15	C8-C9	1,414	1,370	3,142%
16	C9-H24	1,091	0,929	14,816%
17	C9-C10	1,412	1,373	2,734%

18	C10-H23	1,091	0,930	14,745%
19	C10-C5	1,414	1,398	1,166%
20	C4-C12	1,524	1,518	0,402%
21	C12-C13	1,418	1,306	7,926%
22	C13-H27	1,093	0,930	14,904%
23	C13-C14	1,406	1,368	2,689%
24	C14-H28	1,090	0,930	14,680%
25	C14-C15	1,413	1,382	2,197%
26	C15-C16	1,413	1,376	2,630%
27	C16-H29	1,089	0,831	23,710%
28	C16-C17	1,413	1,386	1,892%
29	C17-H30	1,093	0,930	14,915%
30	C17-C12	1,415	1,387	1,971%
31	C15-O18	1,410	1,373	2,601%
32	O18-C19	1,473	1,407	4,506%
33	C19-H31	1,092	0,959	12,150%
34	C19-H32	1,098	0,960	12,595%
35	C19-H33	1,098	0,960	12,598%

Tabela A4: Distância de ligação, d (Å), otimizados por **MP2/6-311++G(2d,p)** do MDC.

	Átomos	$d_{\text{MP2/6-311++G(2d,p)}}$	$d_{\text{Exp. (Cif)}}$	$\Delta\%_{\text{MP2/6-311++G(2d,p) vs DRX}}$
1	O1-C2	1,204	1,197	0,575%
2	C2-C3	1,506	1,477	1,931%
3	C2-O11	1,378	1,371	0,521%
4	C3-H20	1,090	0,969	11,140%

5	C3-H21	1,096	0,970	11,523%
6	C3-C4	1,533	1,537	0,262%
7	C4-H22	1,099	0,980	10,851%
8	C4-C5	1,509	1,502	0,491%
9	C5-C6	1,398	1,379	1,327%
10	C6-C7	1,302	1,383	6,253%
11	C6-O11	1,391	1,402	0,805%
12	C7-H26	1,085	0,930	14,293%
13	C7-C8	1,304	1,386	6,312%
14	C8-H25	1,085	0,930	14,299%
15	C8-C9	1,397	1,370	1,927%
16	C9-H24	1,085	0,929	14,385%
17	C9-C10	1,395	1,373	1,575%
18	C10-H23	1,086	0,930	14,390%
19	C10-C5	1,398	1,398	0,006%
20	C4-C12	1,505	1,518	0,841%
21	C12-C13	1,400	1,306	6,708%
22	C13-H27	1,087	0,930	14,473%
23	C13-C14	1,391	1,368	1,644%
24	C14-H28	1,085	0,930	14,316%
25	C14-C15	1,399	1,382	1,199%
26	C15-C16	1,400	1,376	1,707%
27	C16-H29	1,083	0,831	23,279%
28	C16-C17	1,397	1,386	0,759%
29	C17-H30	1,087	0,930	14,481%
30	C17-C12	1,397	1,387	0,724%

31	C15-O18	1,365	1,373	0,575%
32	O18-C19	1,423	1,407	1,140%
33	C19-H31	1,087	0,959	11,809%
34	C19-H32	1,094	0,960	12,229%
35	C19-H33	1,094	0,960	12,233%

As tabelas B1, B2, B3 e B4 mostram os valores, em graus, dos ângulos de ligação (θ), presentes no MDC, em comparação com os dados cristalográficos contidos no arquivo CIF, obtidos por DRX, e as respectivas diferenças percentuais ($\Delta\%$) para cada nível de otimização utilizado, B3LYP/6-31G, B3LYP/6-311++G(2d,p), MP2/6-31G e MP2/6-311++G(2d,p).

Tabela B1: Ângulos de ligação, θ ($^\circ$), otimizados por **B3LYP/6-31-G** do MDC.

	<i>Ângulos</i>	$\theta_{B3LYP/6-31-G}$	$\theta_{Exp. (Cif)}$	$\Delta\%_{B3LYP/6-31G vs DRX}$
1	O1-C2-O11	118,545	116,000	2,147%
2	O1-C2-C3	125,769	126,230	0,367%
3	O11-C2-C3	115,668	117,770	1,817%
4	C2-C3-C4	112,830	112,430	0,355%
5	H20-C3-H21	107,455	107,890	0,405%
6	C3-C4-C5	108,497	107,820	0,624%
7	C2-C3-H20	108,009	109,090	1,001%
8	H21-C3-C4	109,047	109,120	0,067%
9	C4-C5-C6	118,336	119,580	1,052%

10	C5-C6-O11	121,643	121,150	0,405%
11	C6-O11-C2	121,644	119,740	1,565%
12	C6-C5-C10	117,470	117,080	0,332%
13	C5-C10-C9	121,040	121,400	0,298%
14	C10-C9-C8	120,106	119,690	0,346%
15	C9-C8-C7	119,910	120,840	0,776%
16	C8-C7-C6	119,010	118,260	0,630%
17	C7-C6-C5	122,463	122,730	0,218%
18	C5-C10-H23	118,957	119,290	0,280%
19	H23-C10-C9	120,003	119,320	0,569%
20	C10-C9-H24	119,745	120,150	0,338%
21	H24-C9-C8	120,149	120,160	0,009%
22	C9-C8-H25	120,350	119,590	0,631%
23	H25-C8-C7	119,741	119,570	0,142%
24	C8-C7-H26	122,063	120,890	0,961%
25	H26-C7-C6	118,926	120,860	1,626%
26	C7-C6-O11	115,858	116,090	0,200%
27	C10-C5-C4	124,155	123,310	0,681%
28	C5-C4-C12	115,231	114,830	0,348%
29	C3-C4-C12	111,004	111,040	0,032%
30	C3-C4-H22	107,091	107,600	0,475%

31	H22-C4-C12	107,157	107,660	0,469%
32	C5-C4-H22	107,500	107,610	0,102%
33	C4-C12-C13	120,389	119,810	0,481%
34	C4-C12-C17	121,599	123,180	1,300%
35	C12-C13-C14	121,310	121,440	0,107%
36	C13-C14-C15	119,839	120,800	0,802%
37	C14-C15-C16	119,922	119,430	0,410%
38	C15-C16-C17	119,485	119,460	0,021%
39	C16-C17-C12	121,462	121,920	0,377%
40	C17-C12-C13	117,982	116,950	0,875%
41	C12-C13-H27	119,448	119,310	0,116%
42	H27-C13-C14	119,242	119,250	0,007%
43	C13-C14-H28	121,546	119,590	1,609%
44	H28-C14-C15	118,615	119,670	0,889%
45	C14-C15-O18	115,637	116,280	0,556%
46	O18-C15-C16	124,441	124,290	0,121%
47	C15-C16-H29	121,121	120,270	0,703%
48	H29-C16-C17	119,394	120,270	0,734%
49	C16-C17-H30	118,740	119,040	0,253%
50	H30-C17-C12	119,795	119,040	0,630%
51	C15-O18-C19	118,901	118,690	0,178%

52	O18-C19-H31	105,140	109,480	4,128%
53	O18-C19-H32	111,306	109,420	1,694%
54	O18-C19-H33	111,292	109,470	1,637%
55	H31-C19-H33	109,698	109,550	0,135%
56	H33-C19-H32	109,605	109,420	0,169%
57	H31-C19-H32	109,708	109,490	0,199%

Tabela B2: Ângulos de ligação, θ ($^{\circ}$), otimizados por **B3LYP/6-311++G(2d,p)** do MDC

	<i>Ângulos</i>	$\theta_{\text{B3LYP/6-311++G(2d,p)}}$	$\theta_{\text{Exp. (Cif)}}$	$\Delta\%_{\text{B3LYP/6-311++G(2d,p) vs DRX}}$
1	O1-C2-O11	118,605	116,000	2,197%
2	O1-C2-C3	125,199	126,230	0,823%
3	O11-C2-C3	116,188	117,770	1,362%
4	C2-C3-C4	112,648	112,430	0,194%
5	H20-C3-H21	107,564	107,890	0,303%
6	C3-C4-C5	107,965	107,820	0,135%
7	C2-C3-H20	107,667	109,090	1,321%
8	H21-C3-C4	109,582	109,120	0,421%
9	C4-C5-C6	118,095	119,580	1,258%
10	C5-C6-O11	122,145	121,150	0,814%
11	C6-O11-C2	121,422	119,740	1,385%

12	C6-C5-C10	117,587	117,080	0,431%
13	C5-C10-C9	121,243	121,400	0,130%
14	C10-C9-C8	119,927	119,690	0,198%
15	C9-C8-C7	119,927	120,840	0,762%
16	C8-C7-C6	119,301	118,260	0,873%
17	C7-C6-C5	122,014	122,730	0,587%
18	C5-C10-H23	118,935	119,290	0,299%
19	H23-C10-C9	119,822	119,320	0,419%
20	C10-C9-H24	119,831	120,150	0,267%
21	H24-C9-C8	120,242	120,160	0,069%
22	C9-C8-H25	120,384	119,590	0,659%
23	H25-C8-C7	119,690	119,570	0,100%
24	C8-C7-H26	121,722	120,890	0,684%
25	H26-C7-C6	118,976	120,860	1,584%
26	C7-C6-O11	115,792	116,090	0,258%
27	C10-C5-C4	124,300	123,310	0,796%
28	C5-C4-C12	115,442	114,830	0,530%
29	C3-C4-C12	111,813	111,040	0,691%
30	C3-C4-H22	107,086	107,600	0,480%
31	H22-C4-C12	106,888	107,660	0,722%
32	C5-C4-H22	107,242	107,610	0,343%

33	C4-C12-C13	120,530	119,810	0,597%
34	C4-C12-C17	121,852	123,180	1,090%
35	C12-C13-C14	121,550	121,440	0,090%
36	C13-C14-C15	120,083	120,800	0,597%
37	C14-C15-C16	119,322	119,430	0,090%
38	C15-C16-C17	119,686	119,460	0,189%
39	C16-C17-C12	121,749	121,920	0,140%
40	C17-C12-C13	117,608	116,950	0,560%
41	C12-C13-H27	119,481	119,310	0,143%
42	H27-C13-C14	118,969	119,250	0,236%
43	C13-C14-H28	121,132	119,590	1,273%
44	H28-C14-C15	118,785	119,670	0,745%
45	C14-C15-O18	116,012	116,280	0,231%
46	O18-C15-C16	124,666	124,290	0,301%
47	C15-C16-H29	121,077	120,270	0,667%
48	H29-C16-C17	119,236	120,270	0,867%
49	C16-C17-H30	118,310	119,040	0,617%
50	H30-C17-C12	119,938	119,040	0,749%
51	C15-O18-C19	118,459	118,690	0,195%
52	O18-C19-H31	105,857	109,480	3,423%
53	O18-C19-H32	111,375	109,420	1,755%

54	O18-C19-H33	111,373	109,470	1,709%
55	H31-C19-H33	109,317	109,550	0,213%
56	H33-C19-H32	109,502	109,420	0,075%
57	H31-C19-H32	109,329	109,490	0,147%

Tabela B3: Ângulos de ligação, θ ($^{\circ}$), otimizados por **MP2/6-31-G** do MDC.

	<i>Ângulos</i>	$\theta_{MP2/6-31-G}$	$\theta_{Exp. (Cif)}$	$\Delta\%_{MP2/6-31G \text{ vs } DRX}$
1	O1-C2-O11	118,359	116,000	1,993%
2	O1-C2-C3	125,968	126,230	0,208%
3	O11-C2-C3	115,670	117,770	1,816%
4	C2-C3-C4	111,642	112,430	0,706%
5	H20-C3-H21	108,057	107,890	0,155%
6	C3-C4-C5	107,971	107,820	0,140%
7	C2-C3-H20	107,624	109,090	1,362%
8	H21-C3-C4	109,242	109,120	0,111%
9	C4-C5-C6	117,893	119,580	1,431%
10	C5-C6-O11	121,410	121,150	0,214%
11	C6-O11-C2	120,148	119,740	0,339%
12	C6-C5-C10	117,684	117,080	0,513%
13	C5-C10-C9	120,735	121,400	0,551%
14	C10-C9-C8	120,169	119,690	0,398%

15	C9-C8-C7	120,046	120,840	0,661%
16	C8-C7-C6	118,668	118,260	0,344%
17	C7-C6-C5	122,695	122,730	0,028%
18	C5-C10-H23	119,166	119,290	0,104%
19	H23-C10-C9	120,100	119,320	0,649%
20	C10-C9-H24	119,797	120,150	0,294%
21	H24-C9-C8	120,034	120,160	0,105%
22	C9-C8-H25	120,259	119,590	0,556%
23	H25-C8-C7	119,695	119,570	0,104%
24	C8-C7-H26	122,146	120,890	1,028%
25	H26-C7-C6	119,185	120,860	1,406%
26	C7-C6-O11	115,859	116,090	0,200%
27	C10-C5-C4	124,417	123,310	0,889%
28	C5-C4-C12	114,497	114,830	0,291%
29	C3-C4-C12	111,326	111,040	0,257%
30	C3-C4-H22	107,117	107,600	0,451%
31	H22-C4-C12	107,241	107,660	0,391%
32	C5-C4-H22	108,410	107,610	0,738%
33	C4-C12-C13	120,596	119,810	0,652%
34	C4-C12-C17	121,067	123,180	1,746%
35	C12-C13-C14	121,069	121,440	0,307%

36	C13-C14-C15	119,743	120,800	0,882%
37	C14-C15-C16	120,283	119,430	0,709%
38	C15-C16-C17	119,233	119,460	0,191%
39	C16-C17-C12	121,339	121,920	0,479%
40	C17-C12-C13	118,331	116,950	1,167%
41	C12-C13-H27	119,579	119,310	0,225%
42	H27-C13-C14	119,353	119,250	0,086%
43	C13-C14-H28	121,667	119,590	1,707%
44	H28-C14-C15	118,589	119,670	0,911%
45	C14-C15-O18	115,113	116,280	1,014%
46	O18-C15-C16	124,033	124,290	0,207%
47	C15-C16-H29	121,512	120,270	1,022%
48	H29-C16-C17	119,255	120,270	0,851%
49	C16-C17-H30	118,730	119,040	0,261%
50	H30-C17-C12	119,918	119,040	0,732%
51	C15-O18-C19	117,448	118,690	1,057%
52	O18-C19-H31	104,289	109,480	4,978%
53	O18-C19-H32	110,960	109,420	1,388%
54	O18-C19-H33	110,979	109,470	1,360%
55	H31-C19-H33	110,236	109,550	0,622%
56	H33-C19-H32	110,003	109,420	0,530%

57	H31-C19-H32	110,252	109,490	0,691%
----	-------------	---------	---------	--------

Tabela B4: Ângulos de ligação, θ ($^{\circ}$), otimizados por **MP2/6-311++G(2d,p)** do MDC.

	<i>Ângulos</i>	$\theta_{MP2/6-311++G(2d,p)}$	$\theta_{Exp. (Cif)}$	$\Delta\%_{MP2/6-311++G(2d,p)}$ vs <i>DRX</i>
1	O1-C2-O11	118,561	116,000	2,160%
2	O1-C2-C3	125,610	126,230	0,494%
3	O11-C2-C3	115,825	117,770	1,680%
4	C2-C3-C4	111,577	112,430	0,765%
5	H20-C3-H21	108,346	107,890	0,421%
6	C3-C4-C5	107,014	107,820	0,753%
7	C2-C3-H20	107,823	109,090	1,175%
8	H21-C3-C4	108,979	109,120	0,129%
9	C4-C5-C6	117,849	119,580	1,469%
10	C5-C6-O11	122,088	121,150	0,768%
11	C6-O11-C2	120,154	119,740	0,344%
12	C6-C5-C10	118,077	117,080	0,844%
13	C5-C10-C9	120,873	121,400	0,436%
14	C10-C9-C8	119,926	119,690	0,197%
15	C9-C8-C7	120,071	120,840	0,641%
16	C8-C7-C6	119,159	118,260	0,754%

17	C7-C6-C5	121,893	122,730	0,686%
18	C5-C10-H23	118,809	119,290	0,405%
19	H23-C10-C9	120,318	119,320	0,830%
20	C10-C9-H24	119,864	120,150	0,239%
21	H24-C9-C8	120,210	120,160	0,042%
22	C9-C8-H25	120,333	119,590	0,617%
23	H25-C8-C7	119,597	119,570	0,022%
24	C8-C7-H26	121,833	120,890	0,774%
25	H26-C7-C6	119,008	120,860	1,557%
26	C7-C6-O11	115,942	116,090	0,127%
27	C10-C5-C4	124,074	123,310	0,616%
28	C5-C4-C12	113,579	114,830	1,101%
29	C3-C4-C12	111,802	111,040	0,682%
30	C3-C4-H22	107,955	107,600	0,329%
31	H22-C4-C12	107,956	107,660	0,274%
32	C5-C4-H22	108,355	107,610	0,688%
33	C4-C12-C13	120,973	119,810	0,961%
34	C4-C12-C17	120,865	123,180	1,916%
35	C12-C13-C14	121,156	121,440	0,235%
36	C13-C14-C15	120,095	120,800	0,587%
37	C14-C15-C16	119,565	119,430	0,113%

38	C15-C16-C17	119,568	119,460	0,090%
39	C16-C17-C12	121,454	121,920	0,384%
40	C17-C12-C13	118,163	116,950	1,026%
41	C12-C13-H27	119,507	119,310	0,165%
42	H27-C13-C14	119,338	119,250	0,073%
43	C13-C14-H28	121,269	119,590	1,385%
44	H28-C14-C15	118,636	119,670	0,871%
45	C14-C15-O18	115,835	116,280	0,384%
46	O18-C15-C16	124,600	124,290	0,249%
47	C15-C16-H29	121,263	120,270	0,819%
48	H29-C16-C17	119,169	120,270	0,923%
49	C16-C17-H30	118,656	119,040	0,324%
50	H30-C17-C12	119,879	119,040	0,700%
51	C15-O18-C19	116,600	118,690	1,793%
52	O18-C19-H31	105,785	109,480	3,493%
53	O18-C19-H32	111,155	109,420	1,560%
54	O18-C19-H33	111,166	109,470	1,525%
55	H31-C19-H33	109,518	109,550	0,029%
56	H33-C19-H32	109,613	109,420	0,176%
57	H31-C19-H32	109,525	109,490	0,032%

As Tabelas C1, C3, C5 e C7 mostram os valores, em graus, dos ângulos diedrais (θ_{tor}), presentes no MDC, e as Tabelas C2, C4, C6 e C8, trazem os valores, em graus, dos ângulos diedrais reduzidos à primeira volta (θ'_{tor}), em comparação com os dados cristalográficos contidos no arquivo CIF, obtidos por DRX, e as respectivas diferenças percentuais ($\Delta\%$) para cada nível de otimização utilizado, B3LYP/6-31G, B3LYP/6-311++G(2d,p), MP2/6-31G e MP2/6-311++G(2d,p).

Tabela C1: Ângulos diedrais, θ_{tor} (°), otimizados por **B3LYP/6-31-G** do MDC, com valores exatamente iguais aos coletados no GaussView3.0.

	<i>Diedros</i>	θ_{tor} B3LYP/6-31-G	θ_{tor} Exp. (Cif)	$\Delta\%$ B3LYP/6-31G vs DRX
1	O1-C2-O11-C6	177,059	176,690	0,209%
2	C2-O11-C6-C7	164,909	162,310	1,576%
3	O11-C6-C7-C8	177,536	178,020	0,273%
4	O1-C2-C3-C4	-141,850	140,180	1,178%
5	C2-C3-C4-C5	-52,308	51,390	1,754%
6	C3-C4-C5-C10	-149,408	147,040	1,585%
7	C4-C5-C10-C9	-178,107	-178,180	0,041%
8	C3-C4-C12-C13	-112,396	-81,550	27,444%
9	C5-C4-C12-C17	-58,241	-27,100	53,469%
10	C4-C12-C13-C14	177,896	177,800	0,054%
11	C4-C12-C17-C16	-177,916	-177,940	0,014%
12	C13-C14-C15-O18	179,996	179,560	0,242%
13	C17-C16-C15-O18	179,974	-179,730	0,136%

14	C14-C15-O18-C19	179,831	-177,820	1,118%
15	C16-C15-O18-C19	-0,323	1,450	77,735%

Tabela C2: Ângulos diedrais, θ'_{tor} (°), otimizados por **B3LYP/6-31-G** do MDC e corrigidos em uma volta (360°)

	<i>Diedros</i>	θ'_{tor} B3LYP/6-31-G	θ'_{tor} Exp. (Cif)	$\Delta\%$ B3LYP/6-31G vs DRX
1	O1-C2-O11-C6	177,059	176,690	0,209%
2	C2-O11-C6-C7	164,909	162,310	1,576%
3	O11-C6-C7-C8	177,536	178,020	0,273%
4	O1-C2-C3-C4	218,150	140,180	35,741%
5	C2-C3-C4-C5	307,692	51,390	83,298%
6	C3-C4-C5-C10	210,592	147,040	30,178%
7	C4-C5-C10-C9	181,893	181,820	0,040%
8	C3-C4-C12-C13	247,604	278,450	12,458%
9	C5-C4-C12-C17	301,759	332,900	10,320%
10	C4-C12-C13-C14	177,896	177,800	0,054%
11	C4-C12-C17-C16	182,084	182,060	0,013%
12	C13-C14-C15-O18	179,996	179,560	0,242%
13	C17-C16-C15-O18	179,974	180,270	0,164%
14	C14-C15-O18-C19	179,831	182,180	1,306%
15	C16-C15-O18-C19	359,677	1,450	99,597%

Tabela C3: Ângulos diedrais, θ_{tor} (°), otimizados por **B3LYP/6-311++G(2d,p)** do MDC, com valores exatamente iguais aos coletados no GaussView3.0.

	<i>Diedros</i>	θ_{tor} B3LYP/6-311++G(2d,p)	θ_{tor} Exp. (Cif)	$\Delta\%$ B3LYP/6-311++G(2d,p) vs DRX
1	O1-C2-O11-C6	178,010	176,690	0,741%
2	C2-O11-C6-C7	163,591	162,310	0,783%
3	O11-C6-C7-C8	177,130	178,020	0,502%
4	O1-C2-C3-C4	-141,852	140,180	1,179%
5	C2-C3-C4-C5	-51,941	51,390	1,061%
6	C3-C4-C5-C10	-148,915	147,040	1,259%
7	C4-C5-C10-C9	-178,591	-178,180	0,230%
8	C3-C4-C12-C13	-116,602	-81,550	30,061%
9	C5-C4-C12-C17	-61,716	-27,100	56,089%
10	C4-C12-C13-C14	178,741	177,800	0,527%
11	C4-C12-C17-C16	-178,716	-177,940	0,434%
12	C13-C14-C15-O18	-179,965	179,560	0,225%
13	C17-C16-C15-O18	179,984	-179,730	0,141%
14	C14-C15-O18-C19	179,904	-177,820	1,158%
15	C16-C15-O18-C19	-0,198	1,450	86,374%

Tabela C4: Ângulos diedrais, θ'_{tor} ($^{\circ}$), otimizados por **B3LYP/6-311++G(2d,p)** do MDC e corrigidos em uma volta (360°).

	<i>Diedros</i>	θ'_{tor} B3LYP/6-311++G(2d,p)	θ'_{tor} Exp. (Cif)	$\Delta\%$ B3LYP/6-311++G(2d,p) vs DRX
1	O1-C2-O11-C6	178,010	176,690	0,741%
2	C2-O11-C6-C7	163,591	162,310	0,783%
3	O11-C6-C7-C8	177,130	178,020	0,502%
4	O1-C2-C3-C4	218,148	140,180	35,741%
5	C2-C3-C4-C5	308,059	51,390	83,318%
6	C3-C4-C5-C10	211,085	147,040	30,341%
7	C4-C5-C10-C9	181,409	181,820	0,226%
8	C3-C4-C12-C13	243,398	278,450	14,401%
9	C5-C4-C12-C17	298,284	332,900	11,605%
10	C4-C12-C13-C14	178,741	177,800	0,527%
11	C4-C12-C17-C16	181,284	182,060	0,428%
12	C13-C14-C15-O18	180,035	179,560	0,264%
13	C17-C16-C15-O18	179,984	180,270	0,159%
14	C14-C15-O18-C19	179,904	182,180	1,265%
15	C16-C15-O18-C19	359,802	1,450	99,597%

Tabela C5: Ângulos diedrais, θ_{tor} (°), otimizados por **MP2/6-31G** do MDC, com valores exatamente iguais aos coletados no GaussView3.0.

	<i>Diedros</i>	θ_{tor} MP2/6-31G	θ_{tor} Exp. (Cif)	$\Delta\%$ MP2/6-31G vs DRX
1	O1-C2-O11-C6	179,203	176,690	1,402%
2	C2-O11-C6-C7	160,615	162,310	1,055%
3	O11-C6-C7-C8	177,234	178,020	0,443%
4	O1-C2-C3-C4	-140,110	140,180	0,050%
5	C2-C3-C4-C5	-56,263	51,390	8,661%
6	C3-C4-C5-C10	-145,049	147,040	1,373%
7	C4-C5-C10-C9	-179,133	-178,180	0,532%
8	C3-C4-C12-C13	-118,758	-81,550	31,331%
9	C5-C4-C12-C17	-62,487	-27,100	56,631%
10	C4-C12-C13-C14	178,844	177,800	0,584%
11	C4-C12-C17-C16	-178,970	-177,940	0,576%
12	C13-C14-C15-O18	-179,968	179,560	0,227%
13	C17-C16-C15-O18	179,873	-179,730	0,080%
14	C14-C15-O18-C19	179,569	-177,820	0,974%
15	C16-C15-O18-C19	-0,756	1,450	47,837%

Tabela C6: Ângulos diedrais, θ'_{tor} (°), otimizados por **MP2/6-31G** do MDC e corrigidos em uma volta (360°).

	<i>Diedros</i>	θ'_{tor} MP2/6-31G	θ'_{tor} Exp. (Cif)	$\Delta\%$ MP2/6-31G vs DRX
1	O1-C2-O11-C6	179,203	176,690	1,402%
2	C2-O11-C6-C7	160,615	162,310	1,055%
3	O11-C6-C7-C8	177,234	178,020	0,443%
4	O1-C2-C3-C4	219,890	140,180	36,250%
5	C2-C3-C4-C5	303,737	51,390	83,081%
6	C3-C4-C5-C10	214,951	147,040	31,594%
7	C4-C5-C10-C9	180,867	181,820	0,527%
8	C3-C4-C12-C13	241,242	278,450	15,424%
9	C5-C4-C12-C17	297,513	332,900	11,894%
10	C4-C12-C13-C14	178,844	177,800	0,584%
11	C4-C12-C17-C16	181,030	182,060	0,569%
12	C13-C14-C15-O18	180,032	179,560	0,262%
13	C17-C16-C15-O18	179,873	180,270	0,220%
14	C14-C15-O18-C19	179,569	182,180	1,454%
15	C16-C15-O18-C19	359,244	1,450	99,596%

Tabela C7: Ângulos diedrais, θ_{tor} (°), otimizados por *MP2/6-311++G(2d,p)* do MDC, com valores exatamente iguais aos coletados no GaussView3.0.

	<i>Diedros</i>	θ_{tor} <i>MP2/6-311++G(2d,p)</i>	θ_{tor} <i>Exp. (Cif)</i>	$\Delta\%$ <i>MP2/6-311++G(2d,p)</i> vs <i>DRX</i>
1	O1-C2-O11-C6	177,328	176,690	0,360%
2	C2-O11-C6-C7	161,838	162,310	0,292%
3	O11-C6-C7-C8	176,542	178,020	0,837%
4	O1-C2-C3-C4	-137,994	140,180	1,584%
5	C2-C3-C4-C5	-55,975	51,390	8,191%
6	C3-C4-C5-C10	-146,011	147,040	0,705%
7	C4-C5-C10-C9	-179,684	-178,180	0,837%
8	C3-C4-C12-C13	-119,613	-81,550	31,822%
9	C5-C4-C12-C17	-60,874	-27,100	55,482%
10	C4-C12-C13-C14	179,754	177,800	1,087%
11	C4-C12-C17-C16	-179,738	-177,940	1,000%
12	C13-C14-C15-O18	-179,971	179,560	0,228%
13	C17-C16-C15-O18	-179,998	-179,730	0,149%
14	C14-C15-O18-C19	179,863	-177,820	1,136%
15	C16-C15-O18-C19	-0,301	1,450	79,209%

Tabela C8: Ângulos diedrais, θ'_{tor} (°), otimizados por *MP2/6-311++G(2d,p)* do MDC e corrigidos em uma volta (360°).

	<i>Diedros</i>	θ'_{tor} <i>MP2/6-311++G(2d,p)</i>	θ'_{tor} <i>Exp. (Cif)</i>	$\Delta\%$ <i>MP2/6-311++G(2d,p)</i> vs <i>DRX</i>
1	O1-C2-O11-C6	177,328	176,690	0,360%
2	C2-O11-C6-C7	161,838	162,310	0,292%
3	O11-C6-C7-C8	176,542	178,020	0,837%
4	O1-C2-C3-C4	222,006	140,180	36,858%
5	C2-C3-C4-C5	304,025	51,390	83,097%
6	C3-C4-C5-C10	213,989	147,040	31,286%
7	C4-C5-C10-C9	180,316	181,820	0,834%
8	C3-C4-C12-C13	240,387	278,450	15,834%
9	C5-C4-C12-C17	299,126	332,900	11,291%
10	C4-C12-C13-C14	179,754	177,800	1,087%
11	C4-C12-C17-C16	180,262	182,060	0,997%
12	C13-C14-C15-O18	180,029	179,560	0,261%
13	C17-C16-C15-O18	180,002	180,270	0,149%
14	C14-C15-O18-C19	179,863	182,180	1,288%
15	C16-C15-O18-C19	359,699	1,450	99,597%