



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
CÂMPUS ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
HENRIQUE SANTILLO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTU SENSU* EM CIÊNCIAS
MOLECULARES

ADAILTON NERES DE CASTRO

HIPERPOLARIZABILIDADE MOLECULAR DE SEGUNDA ORDEM E
HOMO-LUMO DOS DERIVADOS DE CUMARINAS E NEOLIGNANAS

Anápolis
2018

ADAILTON NERES DE CASTRO

HIPERPOLARIZABILIDADE MOLECULAR DE SEGUNDA ORDEM E
HOMO-LUMO DOS DERIVADOS DE CUMARINAS E NEOLIGNANAS

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da UEG, como requisito para a obtenção do grau de MESTRE em Ciências Moleculares.

Orientador: Clodoaldo Valverde
Doutor em Física Computacional

Anápolis
2018

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UEG
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

NAD191 Neres De Castro, Adailton
h HIPERPOLARIZABILIDADE MOLECULAR DE SEGUNDA ORDEM
E HOMO-LUMO DOS DERIVADOS DE CUMARINAS E
NEOLIGNANAS / Adailton Neres De Castro; orientador Clodoaldo
Valverde. -- Anápolis, 2018.
150 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação Mestrado
Acadêmico em Ciências Moleculares) -- Câmpus-Anápolis CET,
Universidade Estadual de Goiás, 2018.

1. Propriedades Elétricas. 2. Abordagem de Supermolécula. 3.
Iteração Eletrostática. I. Valverde, Clodoaldo, orient. II. Título.

HIPERPOLARIZABILIDADE MOLECULAR DE SEGUNDA ORDEM E HOMO-LUMO DE DERIVADOS DE CUMARINAS E NEOLIGNANAS

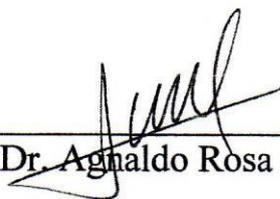
ADAILTON NERES DE CASTRO

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

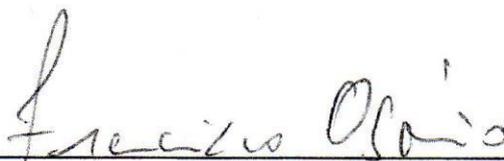
Aprovada em 11/04/2018 por:



Prof. Dr. Clodoaldo Valverde (Orientador/UEG)



Prof. Dr. Agnaldo Rosa de Almeida (UEG)



Prof. Dr. Francisco Aparecido Pinto Osório (UFG)

*À minha mãe, Ilza Neres De Castro, por estar
sempre ao meu lado.*

“Meu objetivo é simples: É um entendimento completo do universo, por que ele é como ele é e por que ele existe afinal.”

Stephen Hawking

Agradecimentos

- À Deus, por ter me dado a oportunidade de chegar até aqui e por me dar força, sabedoria e discernimento para continuar nessa caminhada.
- À minha família por todo apoio, amor, paciência e dedicação que foram essenciais à realização deste trabalho.
- Ao amigo e professor Clodoaldo Valverde, pela dedicação, competência e orientação.
- A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás que contribuíram efetivamente com a minha formação acadêmica. Em especial, Ademir João Camargo.
- Ao professor Francisco Aparecido Pinto Osório, pela contribuição ao trabalho (CASTRO et al., 2017).
- Aos meus amigos pela compreensão e apoio constantes. Em especial, Paulo Henrique Silva, Rosemberg Fortes Nunes Rodrigues, Ricardo Rodrigues Ternavisk e Gabriela Cândido Ribeiro.
- Aos alunos e funcionários do Programa de Pós-graduação em Ciências Moleculares pelo apoio e amizade.
- A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.
- Ao sistema L^AT_EX, software livre de alta qualidade, e recursos projetados para a produção de documentação técnica e científica.

Resumo

Neste trabalho foram apresentados os resultados para o momento de dipolo (μ), polarizabilidade linear média (α) e segunda hiperpolarizabilidade média (γ), estáticas e dinâmicas dos cristais 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**) e Acetil-6-bromocumarina (**ABC**) sob o efeito do ambiente cristalino. Os efeitos de polarização do ambiente cristalino foram inseridos através da abordagem de supermolécula (*SM*), juntamente com o processo iterativo de polarização eletrostática, o qual é baseado na convergência do momento de dipolo. O momento de dipolo foi determinado através dos métodos, Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (*MP2*) e Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*), usando o conjunto de funções base 6 – 311 + *G(d)*. Foram testados os funcionais de densidade *B3LYP*, *CAM – B3LYP*, *BHandHLYP*, *M062X*, *M06HF* e *WB97*, sendo que estes dois últimos, apresentaram os valores do momento de dipolo com a menor diferença percentual quando comparados aos resultados obtido via *MP2*. Adicionalmente, foram calculadas as energias do *HOMO – LUMO*, um parâmetro importante relacionado às propriedades de excitação dos compostos. Por meio das energias do *HOMO – LUMO*, foi possível estimar valores das seguintes propriedades: potencial químico eletrônico (μ_{cp}), a dureza química (η), energia de ionização (E_I) e a afinidade eletrônica (A_E). Referente aos efeitos do ambiente cristalino, os dois compostos revelaram-se bastante sensíveis, especialmente no que se refere ao momento de dipolo e a segunda hiperpolarizabilidade média.

Abstract

In this work the results for the dipole moment (μ), the mean linear polarization (α) and the second average hyperpolarizability (γ), static and dynamic of crystals 2- (4-nitrophenoxy) -1-phenylethanone (**NF – FE**) and Acetyl-6-bromocoumarin (**ABC**) under the effect of the crystalline environment. The polarization effects of the crystalline environment were inserted through the supermolecule (*SM*) approach, together with the iterative process of electrostatic polarization, which is based on the convergence of the dipole moment. The dipole moment was determined by the methods Møller-Plesset Perturbation Theory (*MP2*) and Density Functional Theory (*DFT*), using the basic set of functions 6 – 311 + *G(d)*. The density functional *B3LYP*, *CAM – B3LYP*, *BHandHLYP*, *M062X*, *M06HF* and *WB97* were tested, the latter two of which presented the values of the dipole moment with the smallest percentage difference when compared to the results obtained via *MP2*. In addition, the *HOMO – LUMO* energies, an important parameter related to the excitation properties of the compounds, were calculated. By means of the *HOMO – LUMO* energies, it was possible to estimate values of the following properties: electronic chemical potential (μ_{cp}), chemical hardness (η), ionization energy (E_I) and electron affinity (A_E). Regarding the effects of the crystalline environment, the two compounds were very sensitive, especially with respect to the dipole moment and the second average hyperpolarizability.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Introdução	20
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
1.1 MÉTODOS DE CÁLCULO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA	26
1.1.1 Aproximação Adiabática	28
1.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	30
1.1.3 Aproximação de Hartree-Fock (HF)	30
1.1.4 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP)	35
1.1.5 Teoria do Funcional da Densidade	39
1.2 ÓPTICA NÃO LINEAR	44
1.3 ORBITAIS DE FRONTEIRA <i>HOMO</i> E <i>LUMO</i>	50
2 MATERIAIS E METODOLOGIA	53
2.1 MATERIAIS ESTUDADOS	53
2.1.1 Acetil-6-bromocumarina (ABC)	57
2.1.2 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (NF – FE)	58
2.2 METODOLOGIA COMPUTACIONAL	59
2.2.1 Método de fit de cargas parciais - ChelpG	61
2.2.2 Abordagem de Supermolécula (<i>SM</i>) e o processo iterativo de polari- zação	62

3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
3.1	MOMENTO DE DIPOLO	66
3.2	POLARIZABILIDADE LINEAR	72
3.3	SEGUNDA HIPERPOLARIZABILIDADE	77
3.4	EFEITOS DINÂMICOS	83
3.5	GAP DE ENERGIA	86
4	CONCLUSÃO	90
	Referências Bibliográficas	93
A	APÊNDICE	100
B	APÊNDICE	105
C	APÊNDICE	110
D	APÊNDICE	115

Lista de Figuras

1	Um campo elétrico senoidal de frequência angular ω em um meio óptico não linear de segunda ordem cria uma polarização com um componente em 2ω (segundo-harmônico) e um componente estável (DC).	21
2	A estrutura molecular da Acetil-6-bromocumarina (ABC) $C_{11}H_7BrO_3$ com sistema de numeração atômica.	24
3	A estrutura molecular da 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (NF-FE) $C_{14}H_{11}NO_4$ com sistema de numeração atômica.	24
1.1	Molécula com N elétrons de coordenadas \vec{r} e M núcleos de coordenadas \vec{R}	27
1.2	Interdependência das variáveis básicas da DFT	41
1.3	Resposta Linear da Polarização (P) Frente ao Campo Elétrico Aplicado (E).	45
1.4	Resposta Não Linear da Polarização (P) Frente ao Campo Elétrico Aplicado (E).	45
2.1	Exemplo de estruturas químicas do tipo push-pull. As partes doadoras (D') e aceitadoras (A') estão marcadas em azul e vermelho, respectivamente.	54
2.2	Eixos cristalográficos e ângulos interaxiais.	55
2.3	Redes de Bravais.	56
2.4	Projeção ao longo do eixo a do cristal mostrando a Acetil-6-bromocumarina (ABC) (a) isolada e a (b) Cella unitária.	58
2.5	Projeção ao longo do eixo a do cristal mostrando a 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (NF – FE) (a) isolada e a (b) Cella unitária.	59
2.6	Representação de uma caixa (molécula envolvida) $5 \times 5 \times 5$: (i) visualização tridimensional e (ii) bidimensional destacando a cela unitária central.	63

2.7	Representação da caixa / volume molecular (molécula envolvida), destacando a unidade assimétrica central.	63
2.8	Projeção ao longo do eixo <i>a</i> do cristal mostrando a unidade assimétrica da (a) 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (NF – FE) e (b) Acetil-6-bromocumarina (ABC) envolvida pelas moléculas circunvizinhas que são tratadas como pontos de carga.	64
3.1	Gráfico da convergência do momento de dipolo (<i>D</i>) da molécula 2 – (4 – nitrofenoxi) – 1 – feniletanona (NF – FE) via <i>MP2</i> e <i>DFT</i> em função do número de iterações.	67
3.2	Gráfico da convergência do momento de dipolo (<i>D</i>) da molécula Acetil – 6 – bromocumarina (ABC) via <i>MP2</i> e <i>DFT</i> em função do número de iterações.	68
3.3	Vetor momento dipolo da 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (NF – FE) em fase cristalina, evidenciando a pouca variação do momento dipolo em relação ao eixo <i>y</i>	71
3.4	Vetor momento dipolo da Acetil-6-bromocumarina (ABC) em fase cristalina, evidenciando a variação do momento dipolo em relação ao eixo <i>z</i>	72
3.5	Gráfico da convergência da Polarizabilidade (10^{-24} <i>esu</i>) da molécula 2 – (4 – nitrofenoxi) – 1 – feniletanona (NF – FE) via <i>MP2</i> e <i>DFT</i> em função do número de iterações.	76
3.6	Gráfico da convergência da Polarizabilidade (10^{-24} <i>esu</i>) da molécula Acetil – 6 – bromocumarina (ABC) via <i>MP2</i> e <i>DFT</i> em função do número de iterações.	77
3.7	Gráfico da convergência da Segunda Hiperpolarizabilidade (10^{-36} <i>esu</i>) da molécula 2 – (4 – nitrofenoxi) – 1 – feniletanona (NF-FE) via <i>MP2</i> e <i>DFT</i> em função do número de iterações.	79
3.8	Gráfico da convergência da Segunda Hiperpolarizabilidade (10^{-36} <i>esu</i>) da molécula Acetil – 6 – bromocumarina (ABC) via <i>MP2</i> e <i>DFT</i> em função do número de iterações.	80

3.9	Estrutura química da (a) 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (NF – FE) e (b) <i>Acetil-6-bromocumarina</i> (ABC). As partes doadoras (<i>D</i>) e aceitadoras (<i>A</i>) estão marcadas em azul e vermelho, respectivamente.	82
3.10	Evolução dinâmica dos valores calculados da polarizabilidade linear média ($10^{-24}esu$) e segunda hiperpolarizabilidade média ($10^{-36}esu$) da NF – FE (<i>a, c, e</i>) e ABC (<i>b, d, f</i>) com os respectivos valores de frequências.	85
3.11	O <i>HOMO – LUMO</i> da 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (NF-FE) via <i>DFT</i> utilizando o funcional <i>M06HF</i> com a função de base 6-311+ <i>G</i> (<i>d</i>) .	88
3.12	O <i>HOMO – LUMO</i> da <i>Acetil – 6 – bromocumarina</i> (ABC) via <i>DFT</i> utilizando o funcional <i>M06HF</i> com a função de base 6 – 311 + <i>G</i> (<i>d</i>)	88
C.1	O <i>HOMO – LUMO</i> da 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (NF-FE) via <i>DFT</i> utilizando o funcional <i>B3LYP</i> com a função de base 6-311+ <i>G</i> (<i>d</i>) .	110
C.2	O <i>HOMO – LUMO</i> da 2 – (4 – nitrofenoxi) – 1 – feniletanona (NF-FE) via <i>DFT</i> utilizando o funcional <i>BHandHLYP</i> com a função de base 6 – 311 + <i>G</i> (<i>d</i>)	110
C.3	O <i>HOMO – LUMO</i> da 2 – (4 – nitrofenoxi) – 1 – feniletanona (NF-FE) via <i>DFT</i> utilizando o funcional <i>CAM – B3LYP</i> com a função de base 6 – 311 + <i>G</i> (<i>d</i>)	111
C.4	O <i>HOMO – LUMO</i> da 2 – (4 – nitrofenoxi) – 1 – feniletanona (NF-FE) via <i>DFT</i> utilizando o funcional <i>M06 – 2X</i> com a função de base 6 – 311 + <i>G</i> (<i>d</i>)	111
C.5	O <i>HOMO – LUMO</i> da 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (NF-FE) via <i>DFT</i> utilizando o funcional <i>WB97</i> com a função de base 6 – 311 + <i>G</i> (<i>d</i>) .	112
C.6	O <i>HOMO – LUMO</i> da <i>Acetil – 6 – bromocumarina</i> (ABC) via <i>DFT</i> utilizando o funcional <i>B3LYP</i> com a função de base 6 – 311 + <i>G</i> (<i>d</i>)	112
C.7	O <i>HOMO – LUMO</i> da <i>Acetil – 6 – bromocumarina</i> (ABC) via <i>DFT</i> utilizando o funcional <i>BHandHLYP</i> com a função de base 6 – 311 + <i>G</i> (<i>d</i>) .	113
C.8	O <i>HOMO – LUMO</i> da <i>Acetil – 6 – bromocumarina</i> (ABC) via <i>DFT</i> utilizando o funcional <i>CAM – B3LYP</i> com a função de base 6 – 311 + <i>G</i> (<i>d</i>) .	113

- C.9 O *HOMO – LUMO* da *Acetil – 6 – bromocumarina* (**ABC**) via *DFT*
utilizando o funcional *M06 – 2X* com a função de base *6 – 311 + G(d)* . . . 114
- C.10 O *HOMO – LUMO* da *Acetil – 6 – bromocumarina* (**ABC**) via *DFT*
utilizando o funcional *WB97* com a função de base *6 – 311 + G(d)* 114

Lista de Tabelas

2.1	Os sete sistemas Cristalinos.	56
3.1	$MP2/6-311+G(d)$ resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a NF – FE	69
3.2	$MP2/6-311+G(d)$ resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a ABC	69
3.3	$WB97/6 - 311 + G(d)$ resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a NF – FE	70
3.4	$M06HF/6 - 311 + G(d)$ resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a ABC	70
3.5	$MP2/6-311+G(d)$ resultados para a porarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a NF – FE	74
3.6	$MP2/6-311+G(d)$ resultados para a porarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a ABC	74
3.7	$WB97/6-311+G(d)$ resultados para a porarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a NF – FE	75
3.8	$M06HF/6 - 311 + G(d)$ resultados para a porarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a ABC	75
3.9	$WB97/6-311+G(d)$ resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a NF – FE	79
3.10	$M06HF/6 - 311 + G(d)$ resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a ABC	80

3.11	<i>WB97/6-311+G(d)</i> resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso dinâmico para a NF – FE	84
3.12	<i>M06HF/6 – 311 + G(d)</i> resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso dinâmico para a ABC	84
3.13	O <i>Band – Gap</i> (<i>M06HF/6 – 311 + G(d)</i>) entre os valores do <i>HOMO</i> e <i>LUMO</i> e parâmetros químicos para a NF – FE e a ABC em <i>eV</i>	87
A.1	<i>B3LYP/6 – 311 + G(d)</i> resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a NF-FE	100
A.2	<i>CAM-B3LYP/6-311+G(d)</i> resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a NF-FE.	100
A.3	<i>M062X/6 – 311 + G(d)</i> resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a NF-FE.	101
A.4	<i>M06HF/6 – 311 + G(d)</i> resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a NF-FE.	101
A.5	<i>BHandHLYP/6-311+G(d)</i> resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a NF-FE.	101
A.6	<i>B3LYP/6 – 311 + G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a NF-FE.	101
A.7	<i>CAM – B3LYP/6 – 311 + G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a NF-FE.	102
A.8	<i>M062X/6-311+G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a NF-FE.	102
A.9	<i>M06HF/6 – 311 + G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a NF-FE.	102
A.10	<i>BHandHLYP/6 – 311 + G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a NF-FE.	103

A.11	<i>B3LYP/6 – 311 + G(d)</i> resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a NF-FE.	103
A.12	<i>CAM – B3LYP/6 – 311 + G(d)</i> resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a NF-FE.	103
A.13	<i>M062X/6 – 311 + G(d)</i> resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a NF-FE.	104
A.14	<i>M06HF/6 – 311 + G(d)</i> resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a NF-FE.	104
A.15	<i>BHandHLYP/6 – 311 + G(d)</i> resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a NF-FE.	104
B.1	<i>B3LYP/6 – 311 + G(d)</i> resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a <i>ABC</i>	105
B.2	<i>CAM–B3LYP/6–311+G(d)</i> resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a <i>ABC</i>	105
B.3	<i>M062X/6 – 311 + G(d)</i> resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a <i>ABC</i>	106
B.4	<i>BHandHLYP/6–311+G(d)</i> resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a <i>ABC</i>	106
B.5	<i>WB97/6 – 311 + G(d)</i> resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a <i>ABC</i>	106
B.6	<i>B3LYP/6 – 311 + G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a <i>ABC</i>	106
B.7	<i>CAM – B3LYP/6 – 311 + G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a <i>ABC</i>	107

B.8	<i>M062X/6-311+G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a <i>ABC</i>	107
B.9	<i>BHandHLYP/6-311+G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a <i>ABC</i>	107
B.10	<i>WB97/6-311+G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a <i>ABC</i>	108
B.11	<i>B3LYP/6-311+G(d)</i> resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a <i>ABC</i>	108
B.12	<i>CAM-B3LYP/6-311+G(d)</i> resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a <i>ABC</i>	108
B.13	<i>M062X/6-311+G(d)</i> resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a <i>ABC</i>	109
B.14	<i>BHandHLYP/6-311+G(d)</i> resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a <i>ABC</i>	109
B.15	<i>WB97/6-311+G(d)</i> resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a <i>ABC</i>	109

INTRODUÇÃO

As primeiras experiências que verificaram o princípio da óptica não linear (*ONL*) foram realizados em 1875 por John Kerr. Kerr (1875) demonstrou que o índice de refração de vários sólidos e líquidos é ligeiramente alterado pela aplicação de um campo **DC** forte. Este fenômeno, agora conhecido como efeito Kerr (**DC**), foi o primeiro efeito óptico não-linear a ser observado (KERR, 1875).

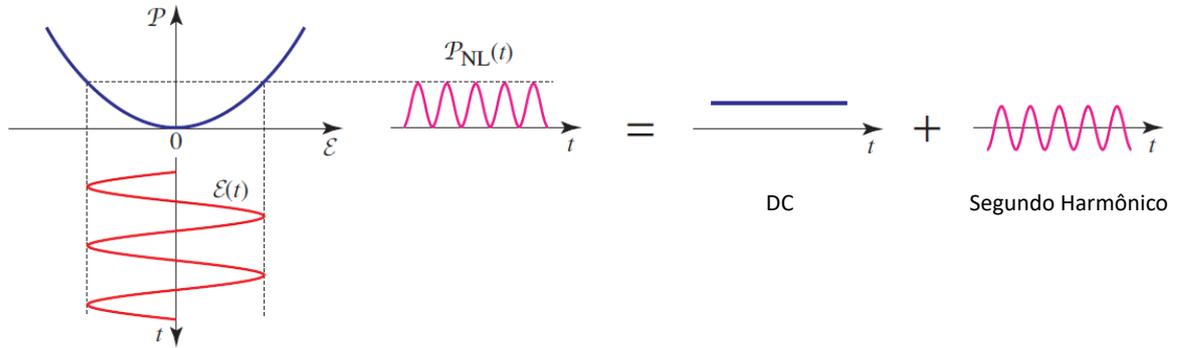
Experimentos similares foram realizados por Friedrich Pockels, que estudou em 1894 um processo relacionado, conhecido hoje como o efeito Pockels ou eletro-óptico, onde a mudança do índice de refração é proporcional ao campo. Enquanto o efeito Kerr é observável em líquidos e sólidos amorfos, o efeito de Pockels ocorre apenas em materiais cristalinos que não possuem um centro de simetria (POCKELS, 1894).

Por um longo período, os fenômenos ópticos não lineares permaneceram restritos. Um progresso substancial adicional foi feito apenas muito mais tarde, quando fontes de luz suficientemente intensas se tornaram disponíveis. Isso aconteceu com a invenção e a demonstração do laser em 1960. A operação de muitos lasers depende também de processos ópticos não-lineares, por exemplo, no bombeamento óptico ou no bloqueio do modo Kerr-lens. Franken et al. (1961) realizaram o primeiro experimento óptico não linear a laser (FRANKEN et al., 1961). Sua demonstração da geração de luz de segundo harmônico figura (1) por um pulso de laser de rubi em um cristal de quartzo marca a origem da óptica não-linear como um novo subcampo científico.

O Prêmio Nobel de Física de 1981 foi dividido, metade em conjunto com Nicolaas Bloembergen e Arthur Leonard Schawlow por sua contribuição para o desenvolvimento da espectroscopia a laser e a outra metade para Kai M. Siegbahn por sua contribuição para o desenvolvimento da espectroscopia eletrônica de alta resolução. Com o desenvolvimento de novas técnicas de espectroscopia foi possível verificar e compreender novos efeitos não lineares, tais como, amplificação paramétrica e geração de harmônicos (ROSSETO, 2002). Desde seu início, a óptica não linear continua sendo um campo ativo de pesquisa e desenvolvimento tecnológico com um número cada vez maior de aplicações,

como a fotônica.

Figura 1: Um campo elétrico senoidal de frequência angular ω em um meio óptico não linear de segunda ordem cria uma polarização com um componente em 2ω (segundo-harmônico) e um componente estável (DC).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A fotônica como campo de pesquisa começou com a invenção do *laser* em 1960. Outros desenvolvimentos seguidos: o diodo *laser* na década de 1970, fibras ópticas para transmissão de informações e o amplificador de fibra dopada com erbio. Essas invenções constituíram a base para a revolução das telecomunicações no final do século 20 e forneceram a infraestrutura para a *internet* (YEH, 1994). Com o avanço da fotônica, a eletrônica perdeu espaço, pois essa apresenta inúmeras possibilidades de emprego na área de transmissão e processamento de dados, possui, ainda, uma eficiência de resposta superior, por ser mais rápida e apresenta uma perda inferior da intensidade do sinal, pelo fato de não existir interferências com outras ondas eletromagnéticas, aumentando a velocidade, o processamento e o armazenamento de dados (GE et al., 2017).

O advento da fotônica, juntamente com a chegada na década de 60 de uma nova área de pesquisa, intitulada de Modelagem Molecular, incentivou o desenvolvimento de novos materiais, cujos parâmetros propiciam sua utilização na área da fotônica. A modelagem molecular engloba todos os métodos, teóricos e computacionais utilizados para modelar ou simular o comportamento das moléculas e cristais podendo, assim, prever suas propriedades, dentre as quais cita-se as propriedades ópticas. Os métodos são utilizados nos campos de química e física computacional, design de fármacos, biologia computacional e ciência de materiais, para estudar sistemas moleculares, que vão desde pequenos sistemas químicos, até grandes moléculas biológicas (SANTOS, 2001).

O interesse em estudar moléculas e cristais, que exibem propriedades ópticas não lineares, tem se tornado cada vez mais intenso nos últimos anos, motivado pela potencial aplicação desses materiais em dispositivos optoeletrônicos e ópticos, como diodos emissores de luz (*LED's*), fotodetectores (*FD's*), células solares (*CS's*), *laser* e biossensores (INAN et al., 2017; HUANG et al., 2018). O termo cristal /estrutura cristalina é definido como um conjunto de átomos periodicamente distribuídos no espaço, formando uma rede (TILLEY, 2014). Os cristais são materiais fascinantes, empregados em muitas áreas da ciência aplicada. Eles são amplamente conhecidos por sua aplicação em tecnologia de exibição e usos em outros campos. Também foram identificados, como armazenamento de dados, mixagem de frequência, geradores harmônicos e aplicações fotocatalíticas (FLYTZANIS, 1975; BOYD, 2003; KRISHNAN et al., 2018; LIM; LAW; SANTOS, 2018).

Cristais são caracterizados por apresentarem um padrão de ligações simples e duplas entre átomos sucessivos, onde os elétrons que estão nas camadas mais externas ocupam os orbitais moleculares do tipo π . Na presença de campos elétricos de alta intensidade, as 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, característica que é determinante para aplicações em dispositivos fotônicos (CRASTA et al., 2005; VERBIEST et al., 1997; ARENDT et al., 2015; MURPHY et al., 1993; KANIS; RATNER; MARKS, 1994; GUBLER et al., 1999).

Os cristais inorgânicos, que possuem propriedades ópticas não lineares (*ONL*) (Primeira e Segunda hiperpolarizabilidades) suficientemente grandes, também são igualmente importantes para estes campos de aplicação. Por outro lado, os cristais orgânicos podem alcançar eficiências ópticas não lineares muito maiores, pois, no âmbito da engenharia de cristais eles oferecem uma grande quantidade de *design*, podendo assim modelar e melhorar o arranjo da estrutura, aumentando as propriedades *ONL* (JAZBINSEK; MUTTER; GUNTER, 2008).

Moléculas e cristais com grande hiperpolarizabilidade, especialmente os orgânicos, têm atraído um interesse considerável por causa de sua utilidade como materiais ópticos não-lineares (BREDAS et al., 1994). A relativa facilidade de síntese e manipulação, colocam as estruturas orgânicas na fronteira da investigação e das aplicações

tecnológicas. Mudando os substituintes e os grupos funcionais nos reagentes, os cristais orgânicos podem aumentar, consideravelmente, a eficiência óptica não linear (D'SILVA et al., 2011; INDIRA; KARAT; SAROJINI, 2002). As propriedades ópticas não lineares estão relacionadas com a simetria dos cristais. Em cristais que se verifica a operação de simetria, que transforma as coordenadas (x, y, z) em $(-x, -y, -z)$, chamados de centrossimétricos, não ocorre a geração de segundo harmônico. Os cristais orgânicos possuem maior probabilidade de serem não centrossimétricos, sendo esta a vantagem sobre os inorgânicos que possuem apenas 20% possibilidade de serem não centrossimétricos. Logo, na busca por novos materiais com altas não linearidades, os cristais inorgânicos se tornaram limitados (MORAES, 1998).

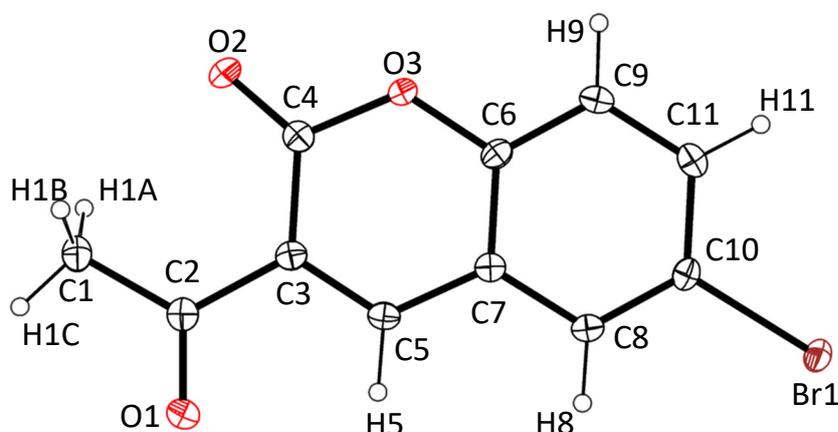
Nos últimos anos, estudos teóricos e experimentais têm sido direcionados visando à obtenção de novas moléculas e cristais com características ópticas não lineares para aplicações em tecnologia fotônica (GUILLAUME et al., 2009; ARENDT et al., 2015; SANTOS et al., 2015; ALMEIDA et al., 2017). Os programas que utilizam a Teoria do Funcional Densidade (*DFT*), e outros métodos de química quântica, são empregados com a finalidade de calcular propriedades de respostas moleculares, polarizabilidades e hiperpolarizabilidades, estática e dinâmica (dependente da frequência) de moléculas no estado sólido e gasoso (LEE; COLWELL, 1994; GUAN et al., 1995; FONSECA et al., 2010).

Vários trabalhos (FONSECA et al., 2010; SANTOS et al., 2015; CASTRO et al., 2016; VAZ et al., 2016; ALMEIDA et al., 2017; VALVERDE et al., 2017; RODRIGUES et al., 2017; BASEIA et al., 2017; CASTRO et al., 2017) têm usado uma abordagem de supermolécula em um processo iterativo (até que se obtenha a convergência do momento de dipolo e cargas elétricas) que simula o efeito de polarização do meio sobre as propriedades elétricas das moléculas e cristais.

No decorrer do trabalho foram abordados dois cristais: Acetil-6-bromocumarina (**ABC**) figura (2) que foi inicialmente caracterizada por Bhatnagar et al. (BHATNAGAR et al., 2012), e a 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**) figura (3) a qual foi sintetizada e caracterizada por Vaz et al. (VAZ et al., 2016). A Acetil-6-bromocumarina (**ABC**) é um derivado de cumarinas, que são compostos químicos orgânicos encontrados em muitas plantas. As cumarinas possuem uma variedade de propriedades biológicas, incluindo atividade antimicrobiana, antiviral, anti-inflamatória, antidiabética e antioxidante

(POUMALE et al., 2013).

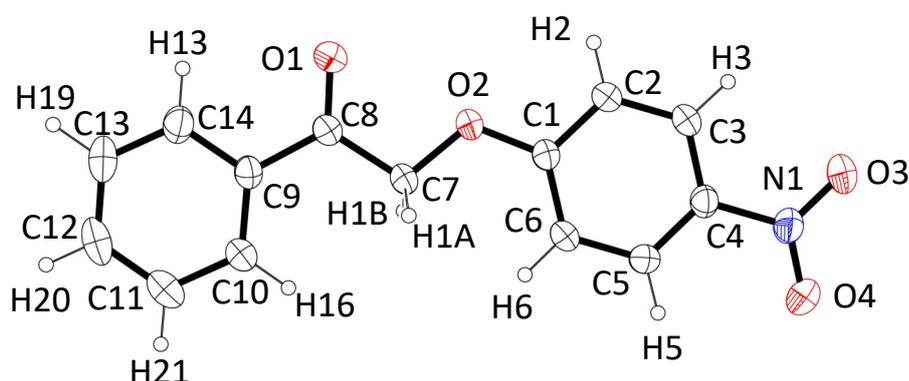
Figura 2: A estrutura molecular da Acetil-6-bromocumarina (ABC) $C_{11}H_7BrO_3$ com sistema de numeração atômica.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (NF – FE) é um análogo de neolignanas, que são metabolitos secundários¹ encontrados em várias plantas que possuem sementes protegidas por frutos, chamadas de angiospermas. As neolignanas pertencem a uma classe de compostos naturais com grande diversidade de estruturas químicas e uma grande variedade de propriedades biológicas e farmacológicas, tais como: atividades antileishmanial², antioxidante e antitumoral (HANUSCH et al., 2015).

Figura 3: A estrutura molecular da 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (NF-FE) $C_{14}H_{11}NO_4$ com sistema de numeração atômica.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Além das características biológicas e farmacológicas, ambos cristais possuem

¹Não está envolvido no desenvolvimento dos organismos.

²Atua contra parasitas causadores das leishmanioses.

uma potencial aplicação em dispositivos *ONL*. Para a definição das propriedades ópticas não lineares, foi utilizada a abordagem de supermolécula, objetivando caracterizar e descrever os efeitos do ambiente cristalino que envolve uma certa molécula de referência. A partir do exposto, foram definidas as propriedades elétricas: momento de dipolo, polarizabilidade linear e segunda hiperpolarizabilidade, as energias dos orbitais *HOMO* – *LUMO* e alguns parâmetros químicos, tais como: a dureza e a energia de ionização dos cristais em estudo.

Para este trabalho, organizamos o texto da seguinte maneira: No capítulo (1) descrevemos os métodos de cálculos de estrutura eletrônica seção (1.1), a aproximação de Born *Oppenheimer* e, posteriormente o método de Hartree-Fock. A teoria de perturbação de muitos corpos e a Teoria do Funcional Densidade (*DFT*) também foram abordadas nesse capítulo, explicitando a teoria de perturbação de Møller-Plesset de Segunda Ordem (*MP2*). Em seguida, na seção (1.2), têm-se uma breve introdução ao tópico de óptica não-linear, abordando os elementos da óptica linear e não-linear. Posteriormente, foram tratados no capítulo (2), dois materiais com propriedades ópticas não lineares: Acetil-6-bromocumarina (**ABC**) figura (2), e a 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF** – **FE**) figura (3), os quais são descritos na seção (2.1), apresentando suas características e seus parâmetros de cela unitária; na seção (2.2), têm-se a descrição detalhada da metodologia computacional empregada na obtenção das propriedades ópticas lineares e não lineares. Os resultados e discussões foram apresentados no capítulo (3), no qual descreveu-se as propriedades elétricas dos compostos em estudo, obtidas através dos cálculos nos níveis de teoria *DFT* e *MP2*. Por fim, no capítulo (4) apresentamos nossas conclusões e comentários finais.

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo é destinado a descrição dos aspectos gerais relacionados aos métodos de cálculo da estrutura eletrônica utilizados neste trabalho. Os métodos de cálculos *ab-initio*, por oferecerem melhor aproximação matemática dos sistemas estudados, fornecem resultados mais exatos e consistentes. Esses métodos são baseados na teoria dos orbitais moleculares, que visam resolver a equação de Schrödinger não realística.

O capítulo está dividido em três seções (1.1), (1.2) e (1.3). Na seção (1.1) são apresentados, de uma maneira breve, os métodos da estrutura eletrônica utilizados nesta dissertação. Posteriormente, na seção (1.2), está exposto os princípios da ótica não-linear, e, por fim, na seção (1.3) apresentamos introdução aos orbitais de fronteira *HOMO – LUMO*.

1.1 MÉTODOS DE CÁLCULO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA

O ano de 1925 foi marcado pelo nascimento da mecânica quântica, quando Erwin Schrödinger propôs uma equação de autovalores. Paul Dirac, viu que a equação de Schrödinger esclarecia o átomo de hélio e a molécula de hidrogênio, uma vez que, para moléculas mais complexas, a equação era extremamente complicada. Este fato está ligado à complexidade do Hamiltoniano, que faz com que a equação não tenha uma solução analítica exata para sistemas moleculares (CAMARGO, 2016).

A dinâmica dos sistemas atômicos e moleculares (N elétrons e M núcleos, figura (1.1) pode ser descrita usando a equação de Schrödinger na sua versão independente do tempo e não relativística,

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(\vec{r}, R), \quad (1.1)$$

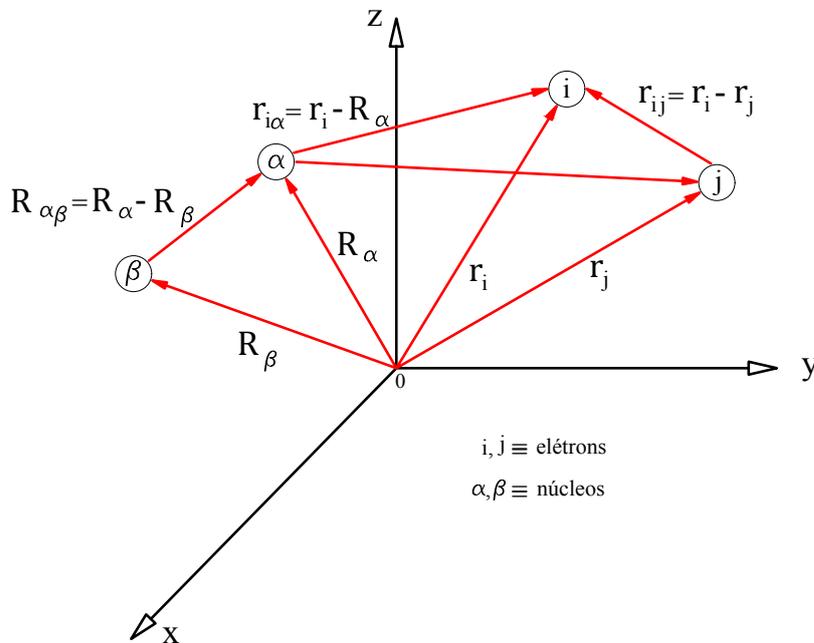
em que R é refere-se às coordenadas nucleares e \vec{r} às coordenadas eletrônicas, E representa

a energia do sistema e \hat{H} o operador Hamiltoniano dado por

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|R_{\alpha} - r_i|} \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} + \hat{H}_{SO}. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Os termos são, respectivamente, energia cinética dos núcleos; energia cinética dos elétrons; interação elétron-elétron; interação elétron-núcleo; interação núcleo-núcleo e o operador spin-órbita.

Figura 1.1: Molécula com N elétrons de coordenadas \vec{r} e M núcleos de coordenadas \vec{R} .



Fonte: Elaborada pelo autor

A função $\Psi(\vec{r}, R)$ na equação (1.1), simboliza a função de onda ou o estado quântico, que contém toda a informação do sistema em estudo, a qual é função das coordenadas eletrônicas \vec{r} e nucleares R . O termo de interação elétron-núcleo $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|R_{\alpha} - r_i|}$, não permite separar a equação e escrevê-la como a soma de dois operadores: um operador eletrônico e um nuclear

$$\hat{H}_{Total} = \hat{H}_{eletrônico} + \hat{H}_{Nuclear}, \quad (1.3)$$

sendo,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{eletrônico}} = & - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|R_{\alpha} - r_i|} \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} + \hat{H}_{SO}, \end{aligned} \quad (1.4)$$

e

$$\hat{H}_{\text{nuclear}} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2. \quad (1.5)$$

Como decorrência, não se pode escrever a função de onda como um produto de duas funções: uma que dependa apenas das coordenadas nucleares e outra que dependa só das coordenadas eletrônicas, ou seja,

$$\Psi(r, R) \neq \varphi(\vec{r}) \chi(R). \quad (1.6)$$

Diante deste obstáculo iniciou-se o estudo de formas aproximadas de solucionar a equação de Schrodinger. Sendo assim, o objetivo dessa seção é descrever as aproximações da equação de Schrödinger com seus principais “ansatz” e com suas respectivas equações.

1.1.1 Aproximação Adiabática

A aproximação adiabática diz que, um sistema físico se mantém em seu estado quântico durante uma transformação, se a perturbação aplicada ao sistema for suficientemente lenta, e se existir um *gap* entre o seu autovalor e o resto do espectro do respectivo Hamiltoniano. O *gap* representa a diferença de energia entre os estados quânticos. Considere a equação de Schrödinger na aproximação diabática (CAMARGO, 2016),

$$\left[\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\alpha}^2 + E_k \right] \chi_k(R, t) + \sum_{kk'} A_{kk'} \chi_{k'}(R, t) = i\hbar \frac{\partial \chi_k(R; t)}{\partial t}, \quad (1.7)$$

sendo, $A_{kk'}$ o operador diabático acoplado exato e é representado por:

$$A_{kk'} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \langle \varphi_k(\vec{r}; R) | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_{k'}(\vec{r}; R) \rangle + \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \langle \varphi_k(\vec{r}; R) | -i\hbar \nabla_{\alpha} | \varphi_{k'}(\vec{r}; R) \rangle \nabla_{\alpha}. \quad (1.8)$$

Na aproximação adiabática é levado em consideração apenas os elementos da diagonal principal da matriz $\sum_{kk'} A_{kk'}$, portanto, os termos em que $k \neq k'$ são nulos. O fundamento físico para realizar essa aproximação é o fato dos elétrons seguirem o movimento nuclear instantaneamente, pois são muito mais rápidos do que os núcleos (CAMARGO, 2016). Desse modo, os elétrons adaptam-se a qualquer ordenação nuclear sem mudar de estado quântico. Assim, para efeito de cálculo, essa afirmação permite desacoplar os termos da equação (1.8) referentes a mistura de estados, ou seja

$$A_{kk} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \langle \varphi_k(\vec{r}; R) | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_k(\vec{r}; R) \rangle + \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \langle \varphi_k(\vec{r}; R) | -i\hbar \nabla_{\alpha} | \varphi_k(\vec{r}; R) \rangle \nabla_{\alpha}. \quad (1.9)$$

Considerando as funções $\varphi_k(r; R)$ reais e ortogonais

$$\langle \varphi_k(\vec{r}; R) | \nabla_{\alpha} | \varphi_k(\vec{r}; R) \rangle = 0. \quad (1.10)$$

A partir da equação (1.10), anula-se o 2º termo da equação (1.9), e o operador A_{kk} pode ser reescrito,

$$A_{kk} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \langle \varphi_k(\vec{r}; R) | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_k(\vec{r}; R) \rangle. \quad (1.11)$$

Logo, equação de Schrödinger na aproximação adiabática é,

$$\left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k(R) + A_{kk} \right] \chi_k(R; t) = i\hbar \frac{\partial \chi_k(R; t)}{\partial t}, \quad (1.12)$$

sendo,

$$E_k(R) = \left\langle \varphi_k(\vec{r}; R) \left| \hat{H}_{\text{eletrônico}} \right| \varphi_k(\vec{r}; R) \right\rangle, \quad (1.13)$$

em que $E_k(R)$, torna clara a interdependência paramétrica da energia eletrônica com as

posições nucleares, e $\hat{H}_{eletr\hat{o}nico}$ é dado pela equação (1.4).

1.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer é um caso especial da aproximação adiabática. Consiste na separação do Hamiltoniano do sistema, desagregando o deslocamento nuclear do eletrônico. O argumento baseia-se no fato da diferença de massas entre núcleos e elétrons ser grande, podendo, assim, o núcleo ser considerado estático.

A aproximação de Born-Oppenheimer é uma simplificação adicional que desconsidera os termos da diagonal principal de A_{kk} descrito na equação na equação (1.12), os quais dependem da energia cinética dos núcleos. Considerando que os termos da diagonal principal contribuem muito pouco para a energia do sistema (menos de 2%), com isso obteve-se a aproximação de Born-Oppenheimer Quântica (CAMARGO, 2016),

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k(R) \right] \chi_k(R; t) = i\hbar \frac{\partial \chi_k(R; t)}{\partial t}, \quad (1.14)$$

sendo,

$$E_k(R) = \left\langle \varphi_k(r, R) \left| \hat{H}_{el} \right| \varphi_k \right\rangle, \quad (1.15)$$

ou

$$\hat{H}_{el} \varphi_k(r, R) = E_k(R) \varphi_k(r, R). \quad (1.16)$$

em que R é referente às coordenadas nucleares e r às coordenadas eletrônicas.

1.1.3 Aproximação de Hartree-Fock (HF)

Ainda que a aproximação de Born-Oppenheimer, ao supor as coordenadas nucleares estáticas, descomplique o problema, ainda existe a dificuldade em separar as coordenadas do termo de interação entre os elétrons $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$. A não separação das coordenadas deste termo faz com que a função de onda seja um problema de $3N$ variáveis.

Em 1927, Douglas Rayner Hartree apresentou a proposta na qual a função de

onda polieletrônica era escrita como um interseção de N funções de onda monoelétrônicas,

$$\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \cdots \psi_n(\vec{r}_n), \quad (1.17)$$

em que os elétrons se movem sob a ação de um potencial médio formado pelos outros $(N - 1)$ elétrons e núcleos.

Desse modo, escrever a função de onda como apresentado por Hartree e obter as inúmeras funções de um elétron, implica em solucionar a equação de Schrödinger para arranjos com um elétron. Portanto, este método permuta um problema de $3N$ variáveis por N problemas de 3 variáveis e, para solucioná-lo, é preciso minimizar a energia total do sistema. Este procedimento é obtido com o emprego do método do “campo autoconsistente” que determina a melhor função $\psi_i(\vec{r})$.

Contudo, a função de onda, proposta por Hartree equação (1.17), não satisfaz o Princípio da Exclusão Pauli. Este princípio reitera que férmios idênticos (elétrons) não podem ocupar o mesmo estado quântico. Para garantir o princípio da exclusão de Pauli, a função de onda deve ser antissimétrica $\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi_i(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$, considerações as quais foram propostas por Vladimir Fock e Slater no ano de 1930.

A partir deste ponto, iremos usar a letra χ para representar spin-orbitais e a letra x para representar as coordenadas espaciais e de spins das partículas de um sistema. A função de onda antissimétrica pode ser obtida matematicamente combinando linearmente as funções, $\psi(\chi_1, \chi_2) = \chi_1(x_2) \chi_2(x_1)$ e $\psi(\chi_1, \chi_2) = \chi_1(x_1) \chi_2(x_2)$, tal que

$$\psi(\chi_1, \chi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(x_1) \chi_2(x_2) - \chi_1(x_2) \chi_2(x_1)]. \quad (1.18)$$

De uma forma simplificada, a combinação linear equação (1.18) pode ser representada por meio de um determinante de Slater

$$\psi(\chi_1, \chi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) \end{vmatrix}, \quad (1.19)$$

satisfazendo, assim, o Princípio de Exclusão de Pauli.

Na equação (1.19), a letra χ_i ($i = 1, 2, \dots$) representa os spin-orbitais e a letra x_i ($i = 1, 2, \dots$), representa as coordenadas espaciais e de spins das partículas, e a

constante $\frac{1}{\sqrt{2}}$ é a constante de normalização da função de onda. De modo geral, para sistemas compostos de N partículas têm-se

$$\begin{aligned} \psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_n(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_n) & \chi_2(x_n) & \cdots & \chi_n(x_n) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_i^{n!} (-1)^{p_i} P_i(\chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \cdots \chi_n(x_n)), \end{aligned} \quad (1.20)$$

em que, P_i é o operador de permutação responsável por permutar os índices das coordenadas x_i . O sobrescrito p_i diz respeito ao número de permutações que devem ser feitas para restaurar a sequência original dos índices das coordenadas x_i .

Para simplificar a notação, o operador Hamiltoniano. \hat{H} equação é separado em uma soma de dois operadores, \hat{O}_1 representa o operador de um elétron e \hat{O}_2 o operador de dois elétrons,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|}, \quad (1.21)$$

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|}, \\ &= \hat{O}_1 + \hat{O}_2, \end{aligned} \quad (1.22)$$

e a fim de simplificar a notação, denota-se $\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|}$, $\chi_a \equiv a$ e $\chi_b \equiv b$

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{O}_1 | \psi \rangle &= \sum_a^n \langle \chi_a(x_1) | \hat{h}_1 | \chi_a(x_1) \rangle, \\ &\equiv \sum_a^n \langle a | \hat{h}_1 | a \rangle, \end{aligned} \quad (1.23)$$

e

$$\begin{aligned}
\langle \psi | \hat{O}_2 | \psi \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^n \left[\left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \chi_b(2) \right\rangle \right] \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^n \left[\left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle \right], \\
&= \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^n \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle, \tag{1.24}
\end{aligned}$$

a partir desta notação a energia total do sistema é dada por,

$$\begin{aligned}
E &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{O}_1 + \hat{O}_2 | \psi \rangle, \\
&= \langle \psi | \hat{O}_1 | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{O}_2 | \psi \rangle. \tag{1.25}
\end{aligned}$$

Uma vez que os spin-orbitais são conhecidos pode-se calcular a energia E total do sistema através da equação,

$$E = \sum_a^n \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n [\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle], \tag{1.26}$$

ou

$$E = \sum_a^n \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n [\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle]. \tag{1.27}$$

Porém, os spins orbitais são desconhecidos. Para evitar esse revés utiliza-se o teorema do Variacional ¹ que diz: *A função de onda obedece as condições de contorno para uma função de onda aceitável, o valor esperado do operador Hamiltoniano é igual ou superior para a energia exata do estado fundamental.*

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_{Exata}. \tag{1.28}$$

¹Teorema que desenvolve métodos a fim de encontrar funções que minimizem ou maximizem valores que dependem de tais funções.

Com a aplicação do teorema variacional na equação (1.27), o sistema de equações pode ser escrito na forma matricial, supondo que a matriz seja unitária, ou seja, preserva a ortonormalidade, assim, faz com que a matriz seja hermitiana, onde seus autovalores são reais e seus autovetores são ortogonais. A nova equação é conhecida como equação canônica de Hartree-Fock².

$$\hat{F}\chi_a = \varepsilon_a\chi_a, \quad (1.29)$$

com

$$\hat{F} = \hat{h}_i + \sum_b \left(\hat{J}_b - \hat{K}_b \right), \quad (1.30)$$

$$\hat{J}_j\chi_a(x_1) = \left\langle \chi_b(x_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi^b(x_2) \right\rangle |\chi_b(x_1)\rangle, \quad (1.31)$$

$$\hat{K}_j\chi_a(x_1) = \left\langle \chi_b(x_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi^b(x_2) \right\rangle |\chi_b(x_1)\rangle. \quad (1.32)$$

em que \hat{F} , o operador de Fock, ε_a é a energia dos orbitais e \hat{J} é chamado de operador de Coulomb e representa a repulsão coulombiana. O termo \hat{K} é conhecido como operador de troca e não possui um significado físico como o operador de Coulomb.

As equações (1.31) e (1.32) são conhecidas, respectivamente, como operador de Coulomb do elétron 1 e operador de troca do elétron 1. A partir deste ponto pode-se definir a energia do orbital χ_a , pois, multiplicando à esquerda da equação 1.29 pelo complexo conjugado de χ_a^* tem-se

$$\left\langle \chi_a \left| \hat{F} \right| \chi_a \right\rangle = \langle \chi_a | \varepsilon_a | \chi_a \rangle. \quad (1.33)$$

Substituindo a equação (1.30) na equação (1.33), obtém-se

$$\varepsilon_a = \left\langle \chi_a \left| \hat{h}_i \right| \chi_a \right\rangle + \sum_b^n [\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle]. \quad (1.34)$$

A energia obtida pelo método de Hartree-Fock pode ser escrita em função da energia dos orbitais ε_a , e não é apenas uma soma dessas energias, possui um termo de correção,

²Maiores detalhes dos cálculos, podem ser encontrados na referência (CAMARGO, 2016).

$$E^{HF} = \sum_a^n \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_a^n \sum_b^n [\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle]. \quad (1.35)$$

Na próxima seção, será apresentado a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP), um método alternativo para o cálculo da energia de correlação.

1.1.4 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP)

A teoria de perturbação de Møller-Plesset foi publicada já em 1934 por Christian Møller e Milton S. Plesset. O conceito deste método baseia-se em iniciar com um sistema de fácil resolução, cuja solução é conhecida, e, posteriormente, adiciona-se termos de correções, os quais representam as perturbações da energia e da autofunção do sistema na obtenção da solução do sistema real. Neste método, o Hamiltoniano é constituído por duas parcelas,

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V}, \quad (1.36)$$

em que,

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n [\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)], \quad (1.37)$$

sendo que os termos $\hat{J}_j(i)$ e $\hat{K}_j(i)$ na equação (1.37) são denominados de operadores de Coulomb e de troca, respectivamente. O operador de Coulomb $\hat{J}_j(i)$ fornece o potencial médio produzido por um elétron que ocupa o orbital q . Já o operador de troca $\hat{K}_j(i)$ realiza a troca entre os elétrons dos orbitais p e q (SANTOS, 2016).

A equação de Schrödinger para o estado perturbado $|\psi_i\rangle$ é,

$$\hat{H} |\psi_i\rangle = (\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V}) \psi_i = E_i |\psi_i\rangle_i, \quad (1.38)$$

sendo λ um parâmetro de ordenamento real e arbitrário, \hat{V} é uma perturbação para o Hamiltoniano não perturbado $\hat{H}^{(0)}$, e o subíndice $i = 1, 2, 3, \dots$, denota diferentes estados. A Eq. -1.36- faz com que $|\psi_i\rangle$ e E_i dependa parametricamente de λ , portanto, expande-se

\hat{H} , $|\psi_i\rangle$ e E_i em séries de potências de λ , ou seja,

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)} + \lambda^2\hat{H}^{(2)} + \dots, \quad (1.39)$$

$$\begin{aligned} E_i &= E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + \dots, \\ &= E_i^{(0)} + \left(\frac{dE_i}{d\lambda}\right)_{\lambda=0} + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2E_i}{d\lambda^2}\right)_{\lambda=0} + \dots, \end{aligned} \quad (1.40)$$

$$\psi_i = |\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_i^{(2)}\rangle + \dots, \quad (1.41)$$

em que

$$\begin{aligned} E_i^{(n)} &= \frac{1}{n!} \left[\frac{d^n E_i}{d\lambda^n} \right]_{\lambda=0} \\ &= \sum_{i=0}^n \lambda^i E_i^{(n)} \end{aligned} \quad (1.42)$$

e

$$\begin{aligned} |\psi_i^{(n)}\rangle &= \frac{1}{n!} \left[\frac{d^n |\psi_i\rangle}{d\lambda^n} \right]_{\lambda=0}, \\ &= \sum_{i=0}^n \lambda^i |\psi_i^{(n)}\rangle, \end{aligned} \quad (1.43)$$

as equações (1.42) e (1.43) denotam, respectivamente, a correção de ordem n da energia e a correção de ordem n da função de onda. Substituindo as equações (1.42) e (1.43) na equação (1.38), tem-se

$$\left(\hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V}\right) \left(\sum_{i=0}^n \lambda^i |\psi_i^{(n)}\rangle\right) = \left(\sum_{i=0}^n \lambda^i E_i^{(n)}\right) \left(\sum_{i=0}^n \lambda^i |\psi_i^{(n)}\rangle\right). \quad (1.44)$$

A solução da equação (1.44) para $n = 0$ representa a energia de ordem zero, que é a soma das energias dos orbitais para os elétrons. A equação da ordem zero é simplesmente a equação de Schrödinger para o sistema não perturbado,

$$\hat{H}^{(0)} |\psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\psi_i^{(0)}\rangle. \quad (1.45)$$

Para a obtenção de resultados melhores que os do HF , é necessário ir além de primeira ordem. As correções de energia podem ser calculadas para segunda ordem ($MP2$), ou ordem superiores ($MP3$, $MP4$, ...).

A solução de primeira ordem ($n = 1$) corrige a energia de ordem zero,

$$\hat{H}^{(0)} \left| \psi_i^{(1)} \right\rangle + \hat{V} \left| \psi_i^{(0)} \right\rangle = E_i^{(0)} \left| \psi_i^{(1)} \right\rangle + E_i^{(1)} \left| \psi_i^{(0)} \right\rangle, \quad (1.46)$$

para $n = 2$,

$$\hat{H}^{(0)} \left| \psi_i^{(2)} \right\rangle + \hat{V} \left| \psi_i^{(1)} \right\rangle = E_i^{(0)} \left| \psi_i^{(2)} \right\rangle + E_i^{(1)} \left| \psi_i^{(1)} \right\rangle + E_i^{(2)} \left| \psi_i^{(0)} \right\rangle, \quad (1.47)$$

e $n = 3$,

$$\hat{H}^{(0)} \left| \psi_i^{(3)} \right\rangle + \hat{V} \left| \psi_i^{(2)} \right\rangle = E_i^{(0)} \left| \psi_i^{(3)} \right\rangle + E_i^{(1)} \left| \psi_i^{(2)} \right\rangle + E_i^{(2)} \left| \psi_i^{(1)} \right\rangle + E_i^{(3)} \left| \psi_i^{(0)} \right\rangle. \quad (1.48)$$

Ao multiplicar as equações (1.45), (1.46), (1.47) e (1.48) à esquerda por $\psi_i^{(0)}$, observando as condições de ortonormalidade ($\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(n)} \rangle = 0$ com $n = 1, 2, 3, \dots$), e integrando, o primeiro termo no lado esquerdo, anula-se com o primeiro termo do lado direito, estas equações podem ser escritas como,

$$E_i^{(0)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle, \quad (1.49)$$

$$E_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle, \quad (1.50)$$

$$E_i^{(2)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(1)} \rangle, \quad (1.51)$$

⋮

$$E_i^{(n)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(n-1)} \rangle. \quad (1.52)$$

Para determinar as correções das energias de ordem n , resolve-se as equações equações (1.45) a (1.48), para $\psi_i^{(n)}$, por exemplo, a equação (1.46) Tem-se, assim

$$\begin{aligned} \left[E_i^{(0)} - \hat{H}^{(0)} \right] \left| \psi_i^{(1)} \right\rangle &= \left[\hat{V} - E_i^{(1)} \right] \left| \psi_i^{(0)} \right\rangle, \\ &= \left[\hat{V} - \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle \right] \left| \psi_i^{(0)} \right\rangle. \end{aligned} \quad (1.53)$$

A equação (1.51) demonstra claramente uma dependência da energia de segunda ordem com a de primeira ordem portanto, é imprescindível determiná-la. Um dos métodos para solucionar esta equação é expandir o termo $|\psi_i^{(1)}\rangle$ como,

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_n a_n |\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (1.54)$$

Multiplicando a equação (1.54) por $\langle \psi_i^{(0)} |$, obtêm-se o coeficiente a_n , dado por

$$a_n = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle. \quad (1.55)$$

$$a_n = 0, \quad (1.56)$$

como $a_n = 0$, a equação (1.54) é reescrita como,

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} |\psi_n^{(0)}\rangle \langle \psi_n^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle. \quad (1.57)$$

Multiplicando $\langle \psi_n^{(0)} |$ à esquerda da equação (1.53) e combinando com a equação (1.57) têm-se,

$$\langle \psi_n^{(0)} | E_i^{(0)} - \hat{H}^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} - E_i^{(1)} | \psi_i^{(0)} \rangle, \quad (1.58)$$

assim obtêm-se a correção de primeira ordem para a função de onda,

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(1)}}. \quad (1.59)$$

Permutando as equações (1.57) e (1.51), uma expressão da correção de segunda ordem para a energia é determinada,

$$E_n^{(2)} = \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(1)}}. \quad (1.60)$$

As correções de energias (*MP*) são obtidas com a perturbação \hat{V} que é definida por,

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}^{(0)}, \quad (1.61)$$

substituindo as equações (1.21) e (1.37) na equação (1.61) resulta em,

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^n \left\{ \sum_{j>i} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{j=1}^n [J_j(i) - K_j(i)] \right\}. \quad (1.62)$$

A equação (1.50) que mostra que a correção de primeira ordem é dada por $E_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle$, se $\psi_i^{(0)} = \psi_i$, têm-se a seguinte relação para a energia total de primeira ordem,

$$\begin{aligned} E_{MP1} &= E_i^{(0)} + E_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_i | \hat{H}^{(0)} | \psi_i \rangle, \\ &= \langle \psi_i | \hat{H}^{(0)} + \hat{V} | \psi_i \rangle, \\ &= \sum_a^n \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{ab}^n [\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle], \end{aligned} \quad (1.63)$$

A partir da equação (1.63) conclui-se que a energia de primeira ordem é apenas a energia de E^{HF} , ou seja, E^{MP1} recupera a energia de E^{HF} dada pela equação (1.35). A partir do exposto, conclui-se que a energia E^{MP2} , equação (1.51), será

$$E^{MP2} = E^{HF} + E_i^{(2)}, \quad (1.64)$$

que é o montante da energia de Hartree-Fock com a correção de segunda ordem.

Na próxima seção, analisaremos a Teoria do Funcional da Densidade, um dos métodos de cálculo da estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos, com maior êxito na atualidade.

1.1.5 Teoria do Funcional da Densidade

Hohenberg e Kohn (1964) mostraram um tratamento da Mecânica Quântica (MQ), abordando um formalismo de densidade eletrônica. A teoria funcional da densidade (DFT) emergiu nas últimas décadas como uma metodologia poderosa para a simulação de sistemas moleculares. A DFT é construída em torno da premissa de que a energia de um sistema eletrônico pode ser definida em termos de sua densidade eletrônica ρ . Para um sistema que compreende n elétrons, $\rho(\vec{r})$ representa a densidade de elétrons

total em um ponto particular no espaço \vec{r} . De acordo com o formalismo da *DFT*, a energia eletrônica E é considerada como funcional da densidade eletrônica $E(\rho(\vec{r}))$, no sentido de que para um determinado funcional $\rho(\vec{r})$, o mínimo deste corresponde a uma energia do estado fundamental (ALCÁCER, 2007; PARR, 1983). Outro ponto relevante, é que a *DFT* fornece dados com boa precisão e baixo custo computacional quando comparado com outros métodos, como teoria de perturbação e *coupled cluster* (PARR, 1983).

A vantagem do tratamento via *DFT* sobre uma abordagem mais pura, baseada na função de onda, pode ser melhor ilustrada da seguinte maneira: para um sistema que compreende n elétrons, sua função de onda teria três coordenadas para cada elétron e mais um por elétron se a rotação estiver incluída, ou seja, um total de $4n$ coordenadas, uma vez que a densidade eletrônica depende apenas de três coordenadas, independentemente do número de elétrons que integram o sistema (ALCÁCER, 2007).

Formulação de Hohenberg-Kohn

Hohenberg e Kohn (1964) consideraram n elétrons dentro de uma caixa grande, os quais se movem sob a ação de um potencial externo $v(\vec{r})$ (gerado pelos núcleos e demais campos externos) e a repulsão mútua de Coulomb. O Hamiltoniano de um sistema composto por n elétrons e α núcleos é dado pela equação (1.21), portanto, a equação de Schrodinger pode ser reescrita na forma

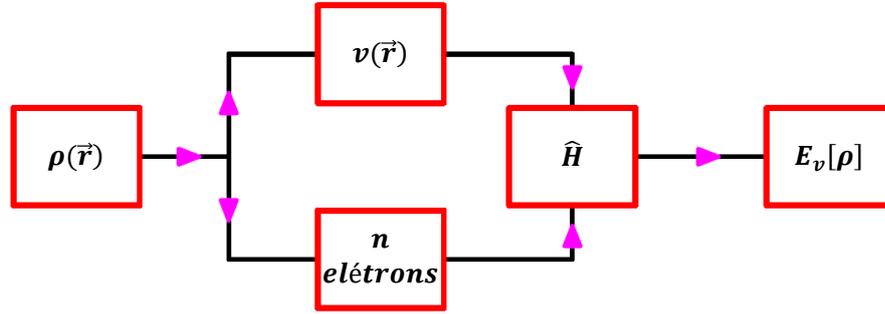
$$\left[\sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^n v(\vec{r}) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \psi = E\psi, \quad (1.65)$$

sendo $v(\vec{r}) = \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|}$ o potencial externo.

O número de elétrons é determinado por

$$n = \int \rho(\vec{r}) dr, \quad (1.66)$$

$\rho(\vec{r})$ determina o número de elétrons, portanto também determina o Hamiltoniano do sistema, ou seja, a partir da densidade eletrônica obtêm-se a função de onda. Logo, todas as propriedades do sistema (CAMARGO, 2016). Observe a figura (1.2) a qual ilustra tal afirmação.

Figura 1.2: Interdependência das variáveis básicas da *DFT*.

Fonte: Elaborada pelo autor

O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn enuncia que *o potencial externo é um funcional único da densidade $\rho(\vec{r})$ além de uma constante aditiva* (HOHENBERG; KOHN, 1964). Este teorema é comprovado de maneira bastante simplória. Suponha dois potenciais externos $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$, sendo $v(\vec{r}) \neq v'(\vec{r})$, e que produzem a mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ para o estado fundamental não degenerado.

O fato desses potenciais serem diferentes implica que as funções de onda ψ' e ψ são diferentes. Assim, ψ' e ψ satisfazem diferentes equações de Schrödinger, então, denota-se, para o estado fundamental, os hamiltonianos \hat{H}' , \hat{H} e as energias como E' e E . A partir do teorema do variacional, a propriedade mínima do estado fundamental é descrita por

$$E < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H} + \hat{H}' - \hat{H}' | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle, \quad (1.67)$$

$$E < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = E' + \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] dr. \quad (1.68)$$

Usando ψ como uma função de onda para o Hamiltoniano \hat{H}' têm-se,

$$E' < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle = \langle \psi | \hat{H}' + \hat{H} - \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle, \quad (1.69)$$

$$E' < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = E + \int \rho(\vec{r}) [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] dr, \quad (1.70)$$

$$E' < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = E - \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] dr, \quad (1.71)$$

adicionando as equações (1.68) e (1.71) obtém-se

$$E' + E < E' + E, \quad (1.72)$$

Claramente nota-se uma incoerência matemática na equação (1.72) devido a suposição inicial de que os potenciais $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$ possuam a mesma densidade eletrônica. Consequentemente, existe uma relação biunívoca entre $\rho(\vec{r})$ e $v(\vec{r})$. A partir da equação (1.66), inferiu-se que a densidade eletrônica determina todas as propriedades do sistema, incluindo a energia E_v a qual depende do potencial externo. A energia total do sistema é

$$\begin{aligned} E_v &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] \\ &= \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) dr + F_{HK}[\rho], \end{aligned} \quad (1.73)$$

em que $T[\rho]$ é a energia cinética do sistema, $V_{ee}[\rho]$ é a energia potencial de interação entre os elétrons e $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ é o funcional de Hohenberg e Khon.

O segundo teorema de Hohenberg-Khon afirma que: “*para qualquer densidade teste $\tilde{\rho}(\vec{r})$, tal que $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) dr = n$, têm-se que $E \leq E'[\tilde{\rho}(\vec{r})]$, ou seja, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema*”, sendo $E'[\tilde{\rho}(\vec{r})]$ a energia dada pela equação (1.73). Esta proposição é comprovada da seguinte maneira: seja ψ e ψ' a função de onda do hamiltoniano \hat{H} e a função de onda teste, respectivamente, empregando o princípio do variacional têm-se,

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \leq \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle, \\ &= \int \tilde{\rho}(\vec{r}) v(\vec{r}) dr + F_{HK}[\tilde{\rho}], \end{aligned} \quad (1.74)$$

$$E \leq E_v[\tilde{\rho}(\vec{r})], \quad (1.75)$$

o que resulta em

$$E_v[\tilde{\rho}(\vec{r})] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] \geq E_{exata}. \quad (1.76)$$

A formulação Hohenberg e Kohn (1964) só é válida para estados não degenerados. Contudo, haviam incertezas quanto à aplicabilidade desses teoremas para estados

degenerados³. Tais dúvidas foram solucionadas por Kohn e Sham (1965), que provaram que os teoremas se estendiam para estados degenerados.

Aproximação de Kohn-Sham

Um ano após a publicação dos teoremas de Hohenberg e Kohn, Kohn e Sham (1965) publicaram uma abordagem da teoria da *DFT* que se tornou praticável. O “ansatz” de Kohn-Sham enuncia que a densidade eletrônica exata do estado fundamental pode ser escrita como a densidade do estado fundamental de um sistema fictício, com elétrons não interagentes (partículas independentes). Hohenberg e Kohn (1964) demonstraram que a energia do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes, sob a ação de um potencial $v(\vec{r})$ pode ser escrita na forma (KOHNS; SHAM, 1965),

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\mathbf{r})}{|\vec{r}-\mathbf{r}|} d\vec{r}d\mathbf{r} + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})dr. \quad (1.77)$$

Kohn e Sham (1965) optaram em escrever a energia total de uma maneira diferente. Eles propuseram uma aproximação para o funcional universal da densidade $G[\rho]$,

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (1.78)$$

e a seguinte expressão para o cálculo do funcional de Hohenberg-Kohn,

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]), \quad (1.79)$$

$$(T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) = E_{XC}[\rho], \quad (1.80)$$

$E_{XC}[\rho]$ é a energia de troca e correlação do sistema interagente, a qual é definida como a diferença entre a energia total exata e as demais quantidades conhecidas. Assim, a equação (1.79) pode ser reescrita como

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]), \quad (1.81)$$

³Um estado quântico é dito degenerado quando existe mais de uma função de onda para uma dada energia.

e a energia total do sistema é obtida através da expressão:

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T_s[\rho] + E_{XC}[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\mathbf{r})}{|\vec{r}-\mathbf{r}|} d\vec{r}d\mathbf{r} + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})dr, \\ &= T_s[\rho] + E_{XC}[\rho] + J[\rho] + V_{ne}[\rho]. \end{aligned} \quad (1.82)$$

O segundo termo da equação (1.82) é o funcional da energia cinética, do sistema não interagente dado pela equação $T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^n \int \psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \psi_i(\vec{r}) dr$. O terceiro, $J[\rho]$ é a energia de interação elétron-elétron de Coulomb, já o último $V_{ne}[\rho]$ é o funcional da energia de interação elétron-núcleo.

Na próxima seção, são apresentados os princípios da óptica não linear, bem como seus efeitos e aplicações.

1.2 ÓPTICA NÃO LINEAR

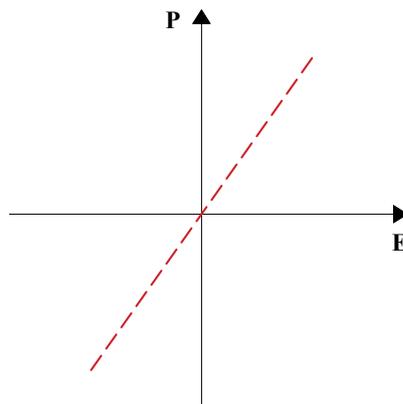
A óptica não linear é a área da óptica que estuda a interação da luz com a matéria no regime em que a resposta do sistema material ao campo eletromagnético aplicado não é linear na amplitude deste campo. As primeiras experiências que evidenciaram o princípio da óptica não linear são do ano de 1875, quando o físico John Kerr observou um fenômeno no qual o índice de refração de um material muda devido a um campo elétrico aplicado. A alteração no índice de refração é proporcional ao quadrado do campo elétrico aplicado. O efeito Kerr é melhor observado em materiais conhecidos como materiais Kerr, materiais centrossimétricos como líquidos, gases e cristais (GOUVEIA, 2016).

Após a descoberta de John Kerr, os estudos ficaram estagnados devido à falta de dispositivos de alta intensidade luminosa, não havendo grandes avanços da óptica não linear. Esse panorama mudou após o desenvolvimento do laser, pois, esse dispositivo proporciona intensidades de luz suficientemente elevadas para modificar as propriedades ópticas dos materiais (ARAÚJO, 2012).

Quando uma onda de luz se propaga através de um meio óptico, o campo eletromagnético oscilante efetua uma força de polarização sobre todos os elétrons que constituem o meio. Uma vez que os elétrons internos dos átomos estão fortemente ligados aos núcleos, o maior efeito de polarização é exercido sobre os elétrons externos ou da

camada de valência (PIOVESAN, 2009; BOUDRIOUA, 2009; BOYD, 2003; ARAÚJO, 2012). Caso essa luz seja de baixa intensidade ela atua como uma pequena perturbação, ou seja, os elétrons que compõem a matéria são ligeiramente perturbados, tal que seu modelo pode ser representado através de osciladores amortecidos, a qual irá produzir uma polarização linear, figura (1.3), que é proporcional ao campo elétrico da onda de luz (PIOVESAN, 2009).

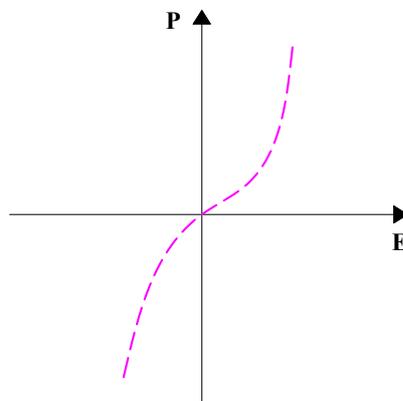
Figura 1.3: Resposta Linear da Polarização (P) Frente ao Campo Elétrico Aplicado (E).



Fonte: Elaborada pelo autor

No entanto, se o campo de radiação for da ordem de $10^{10} N/C$, a relação entre a polarização e o campo de radiação não é mais linear, veja figura (1.4). Os campos de luz indispensáveis para apresentar esta não linearidade podem ser obtidos com fontes de lasers.

Figura 1.4: Resposta Não Linear da Polarização (P) Frente ao Campo Elétrico Aplicado (E).



Fonte: Elaborada pelo autor

A luz será transmitida em uma elevada frequência, o comportamento dos elétrons deixa de ser como em um potencial harmônico, e seu modelo pode ser descrito por osciladores não harmônicos (PIOVESAN, 2009). Os efeitos ópticos não-lineares que são observados englobam a geração de harmônicos ópticos, produção de frequências de combinação entre outros (BOUDRIOUA, 2009; BOYD, 2003; ARAÚJO, 2012; FLYTZANIS, 1975).

Em um meio isotrópico, a relação geral entre a polarização P e o campo elétrico E é expressível como uma expansão em série simples envolvendo apenas magnitudes, uma vez que a direção da polarização coincide com a direção do campo (BOYD, 2003; BOUDRIOUA, 2009),

$$P = \varepsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^{(2)} + \chi^{(3)}E^{(3)} + \dots), \quad (1.83)$$

Na expansão $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear, sendo, geralmente muito maior que os coeficientes não lineares $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ e assim por diante. Se os campos aplicados tiverem a forma E , então a polarização é

$$P = \varepsilon_0(\chi^{(1)}E_0e^{-i\omega t} + \chi^{(2)}E_0^2e^{-2i\omega t} + \chi^{(3)}E_0^3e^{-3i\omega t} + \dots), \quad (1.84)$$

a parte da polarização associada aos termos de segunda e maiores ordens dão origem à geração dos harmônicos ópticos.

No caso dos meios cristalinos (meios anisotrópicos), P e E não são necessariamente paralelos. A polarização deve, então, ser expressa como uma expansão do tipo

$$P = \varepsilon_0(\chi^{(1)}E_J + \chi^{(2)}E_JE_K + \chi^{(3)}E_JE_KE_L + \dots + \chi^{(n)}), \quad (1.85)$$

sendo $\chi^{(1)}$ o tensor de susceptibilidade linear. Os coeficientes $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, \dots $\chi^{(n)}$, são tensores de ordem superior. A expansão é muitas vezes escrita através de dois termos

$$P = P^L + P^{NL}, \quad (1.86)$$

em que P^L corresponde à polarização linear

$$P^L = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E. \quad (1.87)$$

e P^{NL} é a polarização não-linear

$$P^{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_J E_K + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_J E_K E_L + \dots \quad (1.88)$$

A quantidade de luz do segundo harmônico que é produzida depende criticamente da forma do tensor $\chi^{(2)}$. Para que o tensor $\chi^{(2)}$ não desapareça, o cristal não deve ser centrossimétrico, ou seja não pode possuir simetria de inversão.

O parâmetro macroscópico linear $\chi^{(1)}$, não-linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$ e as susceptibilidades não lineares de terceira ordem $\chi^{(3)}$ dos cristais podem ser estimados em uma primeira aproximação através das seguintes relações (RODRIGUES et al., 2017),

$$\chi_{ij}^{(1)} = \frac{\alpha_{ij}}{\varepsilon_0 \forall}, \quad (1.89)$$

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \frac{\beta_{ijk}}{\varepsilon_0 \forall}, \quad (1.90)$$

$$\bar{\chi}^{(3)} = \frac{N}{\forall} \langle \gamma \rangle, \quad (1.91)$$

N e \forall correspondem, respectivamente, ao número de moléculas na cela unitária e ao volume ocupado pela cela; o símbolo $\langle \rangle$ representa uma média orientacional e os índices ijk referem-se aos eixos x , y e z no nível macroscópico. A conversão de unidade entre $\chi^{(n)}$ e α_{ij} , β_{ijk} , γ_{ijk} é feita baseada nas seguintes relações (RODRIGUES et al., 2017),

$$\chi^{(1)} [SI] = 4\pi \chi^{(1)} [esu], \text{ e } \alpha [SI] = 4\pi \times 10^{-6} \alpha [esu], \quad (1.92)$$

$$\chi^{(2)} \left[\frac{m}{V}, SI \right] = \frac{4\pi \times 10^{-4}}{3} \chi^{(2)} [esu], \text{ e } \beta \left[\frac{m^4}{V}, SI \right] = \frac{4\pi \times 10^{-10}}{3} \beta [esu], \quad (1.93)$$

e

$$\chi^{(3)} \left[\frac{m^2}{V^2}, SI \right] = \frac{4\pi \times 10^{-8}}{9} \chi^{(3)}[esu], \quad \text{e} \quad \gamma \left[\frac{m^5}{V^2}, SI \right] = \frac{4\pi \times 10^{-14}}{9} \gamma[esu]. \quad (1.94)$$

Como a descrição quântica de volume não faz sentido, é mais apropriado caracterizar uma molécula em um campo elétrico estático por seu momento dipolar, dado por

$$\mu_i = \mu + \alpha_{ij} E_J + \beta_{ijk} E_J E_K + \gamma_{ijkl} E_J E_K E_L, \quad (1.95)$$

μ_i corresponde ao momento de dipolo da molécula; μ é momento dipolar estático; α é a polarizabilidade, ou de outra forma conhecida como susceptibilidade molecular de primeira ordem; β é a hiperpolarizabilidade, também conhecida como susceptibilidade molecular de segunda ordem, responsável pela geração do segundo harmônico e efeito Pockels; γ é a segunda hiperpolarizabilidade, ou a susceptibilidade molecular de terceira ordem, gerador do terceiro harmônico e efeito Kerr (BOYD, 2003; ANDERSON et al., 2010). Uma vez que os tensores de hiperpolarizabilidade dependem da frequência angular a equação (1.95) pode ser escrita de maneira mais adequada, da seguinte forma

$$\begin{aligned} \mu(-\omega) &= \varepsilon_0 \sum_j \alpha_{ij}(-\omega, \omega) E_j(\omega) + \\ &\varepsilon_0 \sum_{j \leq k} \beta_{ijk}(-\omega, \omega_1, \omega_2) E_J E_K + \\ &\varepsilon_0 \sum_{j \leq k \leq l} \gamma_{ijkl}(-\omega, \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_J(\omega_1) E_K(\omega_2) E_L(\omega_3). \end{aligned} \quad (1.96)$$

Cada uma das susceptibilidades dependentes da frequência estão relacionadas a processos físicos distintos, por exemplo, $\chi^{(1)}(-\omega; \omega)$ controla o índice de refração, $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ geração do segundo harmônico⁴, $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ geração do terceiro harmônico (triplicador de frequência), e $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ a combinação degenerada de quatro ondas ou a dependência da intensidade do índice de refração (BOYD, 2003; PRASAD; WILLIAMS et al., 1991).

Nesta dissertação, calculou-se o momento do dipolo eletrônico μ (em Debay⁵

⁴A polarização resultante induzida leva à duplicação da frequência, isto é, a 2ω . Dois fótons com frequência ω combinam-se para gerar um único fóton com frequência 2ω .

⁵Unidade de momento de Dipolo. Equivale a $3,33 \times 10^{-30} C \times m$.

D), a polarizabilidade linear média molecular $\langle\alpha\rangle$ (em unidades eletrostáticas⁶ esu) e a segunda hiperpolarizabilidades moleculares $\langle\gamma\rangle$ (esu), dadas pelas seguintes expressões,

$$\mu = (\mu_x + \mu_y + \mu_z)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.97)$$

$$\langle\alpha\rangle = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3}, \quad (1.98)$$

$$\langle\gamma\rangle = \frac{1}{15} \sum_{i,j,k} (\gamma_{iiij} + \gamma_{ijij} + \gamma_{ijji}). \quad (1.99)$$

O valor médio (ou valor absoluto) da segunda hiperpolarizabilidade estática equação (1.99) é reduzida através da simetria Kleinmann⁷ (KLEINMAN, 1962; BOYD, 2003), podendo ser calculado através da expressão,

$$\langle\gamma\rangle = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})]. \quad (1.100)$$

Qualquer tensor que represente grandezas físicas macrocópicas de um cristal deve ser invariante sob todas as operações de simetria. Cada operação de simetria esta associada a uma transformação de coordenadas (FLYTZANIS, 1975). Sob uma transformação de coordenadas pode-se determinar as componentes que desaparecem. Assim o tensor de susceptibilidade de primeira e segunda ordens para os sistemas triclinico e monoclinico são dados pelas equações,

$$\chi^{(1)} = \begin{bmatrix} \chi_{xx}^{(1)} & \chi_{xy}^{(1)} & \chi_{zx}^{(1)} \\ \chi_{xy}^{(1)} & \chi_{yy}^{(1)} & \chi_{yz}^{(1)} \\ \chi_{zx}^{(1)} & \chi_{yz}^{(1)} & \chi_{zz}^{(1)} \end{bmatrix}, \quad (1.101)$$

$$\chi^{(2)} = \begin{bmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xzy}^{(2)} & \chi_{xzx}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} & \chi_{xyx}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yzy}^{(2)} & \chi_{yzx}^{(2)} & \chi_{yxz}^{(2)} & \chi_{yxy}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & \chi_{zzy}^{(2)} & \chi_{zzy}^{(2)} & \chi_{zzx}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zyx}^{(2)} \end{bmatrix}, \quad (1.102)$$

⁶Unidade de carga. 1 coulomb equivale a $2,997 \times 10^9$ esu .

⁷O ordenamento em que os índices apresentam-se são indiferentes: $\gamma_{iiij} = \gamma_{ijij} = \gamma_{ijji}$.

$$\chi^{(1)} = \begin{bmatrix} \chi_{xx}^{(1)} & 0 & \chi_{zx}^{(1)} \\ 0 & \chi_{yy}^{(1)} & 0 \\ \chi_{zx}^{(1)} & 0 & \chi_{zz}^{(1)} \end{bmatrix}, \quad (1.103)$$

$$\chi^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xzy}^{(2)} & 0 & 0 & \chi_{xxy}^{(2)} & \chi_{xyx}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} & 0 & 0 & \chi_{yzx}^{(2)} & \chi_{yxz}^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{zyz}^{(2)} & \chi_{zzy}^{(2)} & 0 & 0 & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zyx}^{(2)} \end{bmatrix}. \quad (1.104)$$

O tensor susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$ para os sistemas triclínico e monoclínico, possuem respectivamente, 81 e 41 coordenas independentes que não são zero (FLYTZANIS, 1975).

As hiperpolarizabilidades medem o grau de distorção da nuvem eletrônica e governam o comportamento de processos ópticos não lineares, como duplicação de frequência, eletroóptico, triplicador de frequência, absorção de dois fótons, dentre outros. Estes processos têm muitas aplicações, por exemplo, no processamento óptico de informação e computação óptica, sendo de grande interesse tecnológico (ROSSETO, 2002).

A maioria dos cristais por serem centrossimétricos, apresentam não linearidade relacionada à segunda hiperpolarizabilidade, γ . Para o caso da primeira hiperpolarizabilidade β , as moléculas devem apresentar quebra de simetria, a qual pode ser obtida através da troca de átomos, por doadores (D') ou aceitadores (A') de elétrons (RAVINDRA et al., 2007; D'SILVA et al., 2012). A primeira hiperpolarizabilidade β , pode ser associada a energia dos orbitais *HOMO* e *LUMO*, os quais são apresentados na próxima seção.

1.3 ORBITAIS DE FRONTEIRA *HOMO* E *LUMO*

Os orbitais de uma molécula podem ser ordenados de acordo com os níveis de energia em um diagrama, obtido usando métodos computacionais (cálculo teórico) ou experimentais. O orbital molecular de mais alta energia, ocupado por pelo menos um elétron, é chamado *HOMO*, e o orbital molecular de mais baixa energia, não ocupado por elétrons é o *LUMO*.

A energia dos orbitais *HOMO* e *LUMO*, desempenham o mesmo papel de doador e aceitador de elétrons. Assim, os orbitais *HOMO* e *LUMO*, determinam a

reatividade molecular e a capacidade de uma molécula em absorver a luz. Um pequeno valor da separação energética entre o *HOMO* e o *LUMO*, chamado de *Band – Gap*, e suas composições de orbitais atômicos implicam em uma interação de transferência de carga dentro da molécula, que influencia as propriedades ópticas não lineares *ONL* da molécula (ARROIO et al., 2010; PRASAD et al., 2015).

A diferença de energia entre o *HOMO* e o *LUMO*, o *Band – Gap*, é um indicador de estabilidade molecular, uma vez que, compostos de grande *Band – Gap* são mais estáveis (ARSHAD et al., 2015). O potencial químico eletrônico (μ_{cp}), a dureza química (η), a energia de ionização (E_I) e a afinidade eletrônica (A_E) podem ser estimadas através de energias dos orbitais *HOMO* e *LUMO*, por meio das seguintes relações (PEARSON, 1963)

$$\mu_{cp} = \frac{1}{2}(E_{HOMO} + E_{LUMO}), \quad (1.105)$$

$$\eta = \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO}), \quad (1.106)$$

$$E_I = -E_{HOMO}, \quad (1.107)$$

$$A_E = -E_{LUMO}. \quad (1.108)$$

A energia ionização (E_I) é necessária para remover um ou mais elétrons de um átomo neutro para formar um íon carregado positivamente. É uma propriedade física que influencia o comportamento químico do átomo. Por definição, a primeira energia de ionização de um elemento, é a energia necessária para remover o elétron mais externo, ou a energia de um átomo neutro na fase gasosa.

A afinidade eletrônica equação (1.108) de um elemento é a energia fornecida quando um átomo neutro, na fase gasosa, ganha um elétron extra para formar um íon carregado negativamente (CHANG, 2009; HOSSAIN et al., 2018).

O potencial químico eletrônico (μ_{cp}) descreve a transferência de carga dentro de um sistema no estado fundamental, definido como o negativo da eletronegatividade (ŠPIRTOVIĆ-HALILOVIĆ et al., 2014; HOSSAIN et al., 2018). Matematicamente é estimado pela equação equação (1.105), e, de acordo com a teoria funcional da densidade,

o potencial químico de um sistema de muitos elétrons é dado pela equação,

$$\mu_{cp} = \frac{\delta T}{\delta \rho} - V(r) + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} + \frac{\delta \epsilon_C}{\delta \rho} \quad (1.109)$$

em que, $\rho(r)$ é a função de densidade eletrônica, enquanto $T[\rho]$, $E_{XC}[\rho]$ e $\epsilon_C[\rho]$ são, respectivamente, os funcionais de energia cinética, de troca e de correlação. $V(r)$ é o potencial eletrostático total em r , que é produzido pelos elétrons e núcleos do sistema (PARR; YANG, 1989).

O potencial químico (μ_{cp}) é definido como a primeira derivada da energia global em relação à quantidade de elétrons em uma molécula. Ele está diretamente relacionado ao fluxo de elétrons atual, à medida que os elétrons passam de alto potencial químico, para baixo potencial químico (HOSSAIN et al., 2018).

Fisicamente, define-se o potencial químico como a tendência dos elétrons escaparem do estado de equilíbrio (ARSHAD et al., 2015). Os compostos com maiores valores de potencial químico são mais reativos do que aqueles com pequeno potencial químico eletrônico. Essas quantidades globais (μ_{cp} , η , E_I e a A_E), podem ser utilizadas como ferramentas complementares na descrição dos aspectos termodinâmicos da reatividade química, em conexão com os princípios de polarização mínima e dureza máxima.

Moléculas com grande *Band – Gap* são conhecidas como dura, e moléculas com um pequeno *Band – Gap* são conhecidas como moles/macias. Um composto pouco polarizável possui como características: raio pequeno, elevada carga nuclear efetiva, carga positiva elevada (ácidos) e uma baixa carga negativa (ânions). Em compostos duros a nuvem eletrônica estará muito presa ao núcleo e será pouco distorcida, então ele é pouco polarizável. Um composto mole/macio é muito polarizável, possui raio grande, baixa carga nuclear efetiva⁸, baixa carga positiva (ácidos) e elevada carga negativa (ânions). Em compostos moles/macios, a nuvem eletrônica não está muito presa ao núcleo, favorecendo, assim, a polarizabilidade, ou seja, a sua nuvem eletrônica será distorcida com mais facilidade (WELLER; ROURKE, 2018; CLARE, 1994; ARSHAD et al., 2015).

No próximo capítulo serão apresentados os materiais estudados nesta dissertação, suas características gerais e as metodologias empregadas na obtenção de suas propriedades ópticas lineares e não lineares.

⁸É a real parcela de carga nuclear capaz de interagir com elétrons.

2 MATERIAIS E METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentadas e discutidas algumas características e parâmetros dos materiais estudados nesta dissertação seção (2.1), metodologia e técnicas empregadas na obtenção de suas propriedades, ópticas lineares e não-lineares seção (2.2).

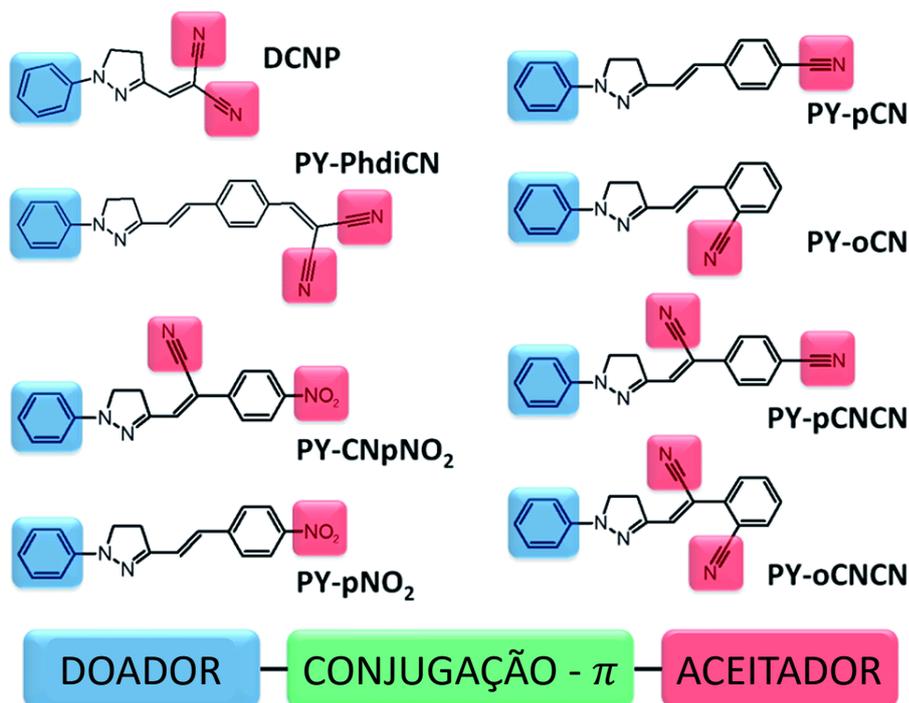
2.1 MATERIAIS ESTUDADOS

Os estados eletrônicos de transferência de cargas, que são constituídos quando a absorção de fótons acarreta uma deformação considerável da nuvem eletrônica, são de grande relevância em óptica não linear. Por exemplo, a transferência de carga desempenha um papel crucial nos diodos orgânicos emissores de luz (*OLED*) e células solares sensíveis a corantes (*DSSC*), duas áreas de pesquisa extremamente ativas (DALINOT et al., 2017). Em nível molecular, os estados eletrônicos de transferência de cargas são pertencentes às moléculas, que têm como característica comum a presença de fortes grupos doadores (D') e aceptores (A') de elétrons, interligados através de um sistema orgânico π -conjugado¹, que são denominadas pontes push-pull (RAVINDRA et al., 2007; D'SILVA et al., 2012) figura (2.1) apresentamos alguns exemplos de estruturas *push-pull*.

Entre as inúmeras classes de sistemas π -conjugados, os cristais orgânicos, que possuem como substituintes grupos doadores (D') e aceptores (A') de elétrons, são de grande interesse, pois estudos experimentais e teóricos demonstram que eles aumentam a resposta óptica não linear de segunda e terceira ordem (RAVINDRA et al., 2007). Os cristais orgânicos podem exibir elevado comportamento óptico não linear na região do visível e boa estabilidade física e química. A vantagem dos cristais orgânicos sobre os inorgânicos está na relativa facilidade de manipulação e obtenção de estruturas, alterando os substituintes e os grupos funcionais nos reagentes iniciais para os tipos doador (D') e aceitador (A') de elétrons, o que pode aumentar as propriedades ópticas não lineares (SZUKALSKI et al., 2017).

¹São estruturas que possuem ligações simples e duplas consecutivas ($C = C - C = C - C$). Exemplos: alquino, alqueno, benzeno, estibeleno e *etc.*

Figura 2.1: Exemplo de estruturas químicas do tipo push-pull. As partes doadoras (*D*) e aceitadoras (*A*) estão marcadas em azul e vermelho, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Szukalski et al. (2017).

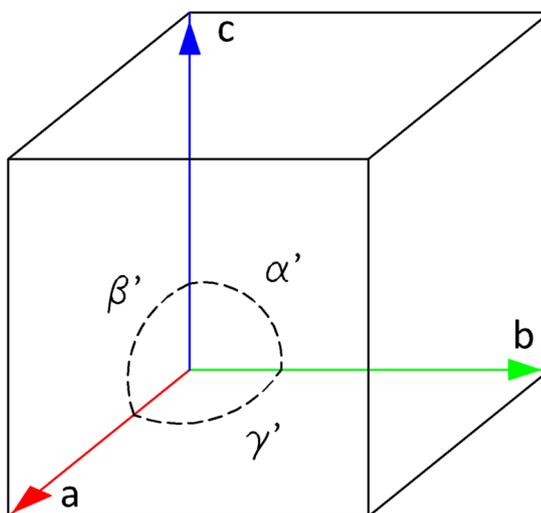
Por definição, os cristais são compostos tridimensionalmente periódicos, isto é, possuem uma estrutura que se repete a altas ordens². Nesse sentido, ao estudar a estrutura cristalina de compostos, faz-se imprescindível a definição de alguns conceitos da cristalografia.

Operação de simetria é uma operação realizada em um corpo, de tal maneira que seja preservada a sua localização no espaço após um dado número de operações. Por exemplo, duas rotações (uma operação de simetria) de 180° aplicadas a um corpo de coordenadas x , y e z resultará em outro corpo também em x , y , z . As operações de simetria são aplicadas tendo como referência os elementos de simetria (ponto, reta ou plano) e podem ser classificadas como operações próprias (aquelas que não alteram a quiralidade da molécula, tais como rotações e translação) e operações impróprias (aquelas que alteram a quiralidade da molécula, tais como reflexões, inversões e rotoinversões) (HITCHCOCK, 1990).

²Quando refere-se a cela unitária adjacente, àquela tomada como referencial, tem-se a primeira ordem de reflexão.

Esses conceitos básicos de simetria são importantes para a determinação da estrutura cristalina de uma dada molécula. Partindo do macro para o micro, todo cristal pode ser dividido em uma pequena porção que se repete apenas por translação, denominada cela unitária. A figura (2.2) ilustra uma cela unitária, que é uma abstração matemática com fronteiras semelhantes a um sólido tridimensional, determinado por seis parâmetros: os eixos cristalográficos a , b e c e os ângulos interaxiais α' , β' e γ' que, quando permutados, geram os sete sistemas cristalinos tabela (2.1), a saber: triclinico, monoclinico, trigonal, hexagonal, ortorrômbico, tetragonal e cúbico (CULLITY, 2001). Em contrapartida, o conteúdo da cela unitária é relacionado não apenas por translação, mas também por rotação, reflexão, inversão e operações mistas. Em suma, a unidade assimétrica³ é a menor derivação de um cristal. Após aplicar todas as operações de simetria na unidade assimétrica, obtêm-se o conteúdo da cela unitária que, por sua vez, se repete por translação para a formação do cristal como um todo. A partir da permutação das operações de simetria básicas (rotação, reflexão, inversão e rotoinversão) são gerados os 32 grupos pontuais.

Figura 2.2: Eixos cristalográficos e ângulos interaxiais.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Quando o conteúdo da cela unitária é relacionado pelas operações de simetria rototranslação (rotação seguida de translação) e/ou planos de deslizamento (reflexão seguida de translação), os 32 grupos pontuais se tornam 230 grupos espaciais e os sete

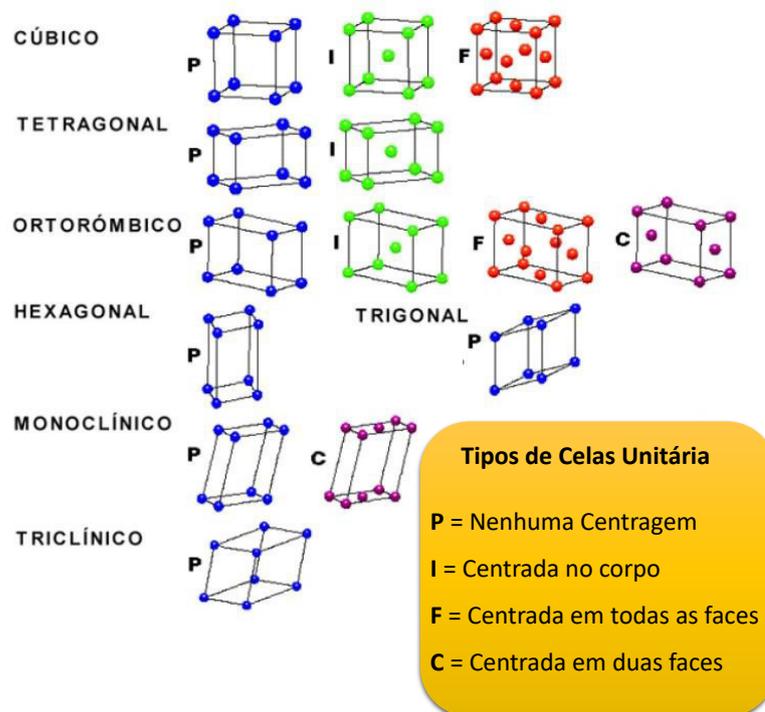
³Unidade que por aplicação das operações de simetria (grupos pontuais) e translação constrói o cristal.

sistemas cristalinos são degenerados em 14, denominadas redes de Bravais, conforme a figura (2.3). Tais redes envolvem a centragem das celas unitárias em alguma das faces (centragem A , B ou C), em todas as faces (centragem F), de corpo centrado (I) ou nenhuma centragem (P , de primitiva) (ATENCIO; AZZI, 2017).

Tabela 2.1: Os sete sistemas Cristalinos.

Sistema Cristalino	Eixos	Ângulos Interaxiais
<i>Cúbico</i>	$a = b = c$	$\alpha' = \beta' = \gamma' = 90^\circ$
<i>Tetragonal</i>	$a = b \neq c$	$\alpha' = \beta' = \gamma' = 90^\circ$
<i>Trigonal</i>	$a \neq b \neq c$	$\alpha' = \beta' = \gamma' = 90^\circ$
<i>Romboédrico</i>	$a = b = c$	$\alpha' = \beta' = \gamma' \neq 90^\circ$
<i>Hexagonal</i>	$a = b \neq c$	$\alpha' = \beta' = 90^\circ, \gamma' = 120^\circ$
<i>Monoclínico</i>	$a \neq b \neq c$	$\alpha' = \gamma' = 90^\circ, \beta' \neq 90^\circ$
<i>Triclínico</i>	$a \neq b \neq c$	$\alpha' \neq \beta' \neq \gamma' \neq 90^\circ$

Figura 2.3: Redes de Bravais.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A derivação das estruturas, estudadas nesta dissertação, são dadas a seguir: a Acetil-6-bromocumarina pertence ao sistema triclinico, grupo espacial $P - 1$ indicando que a maior simetria presente é um eixo de rotoinversão (por isso o sinal negativo) de

ordem 1, isso é, 360° e centragem primitiva P (isso é, não há translação envolvida na simetria interna da cela unitária). Por outro lado, a segunda molécula a 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona, cristalizou-se no sistema cristalino monoclinico, também com centragem primitiva P , mas com um eixo de rototranslação 2_1 (rotação seguida de translação) com rotação de ordem 2 e translação ao longo do eixo cristalográfico c (CULLITY, 2001).

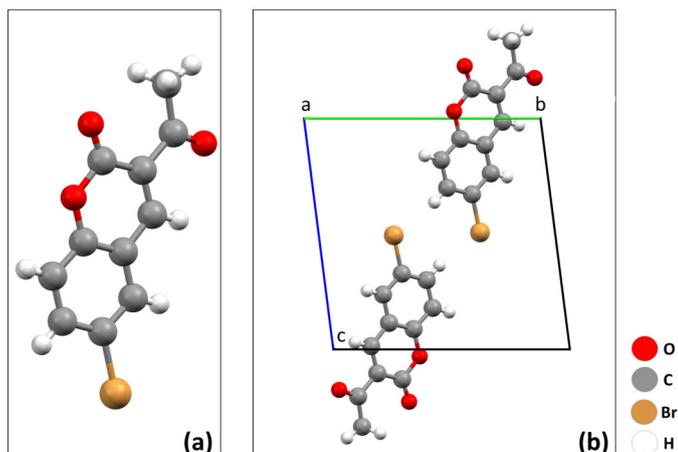
2.1.1 Acetil-6-bromocumarina (ABC)

A Acetil-6-bromocumarina (ABC), é uma estrutura derivada de cumarinas, que são substâncias fitoquímicas incolores e cristalinas e um heterociclo de oxigênio, que ocorre em forma livre ou combinada com glicose. As cumarinas pertencem à família de benzopironas, que consiste em um anel de benzeno unido por um anel de pirona. As benzopironas são subdivididas em benzo-a-pironas e benzo-y-pirononas, das quais cumarinas e flavonoides são membros primários da classe benzo-a-pironas e benzo-y-pironas, respectivamente.

As aplicações bioquímicas, farmacológicas e terapêuticas das cumarinas simples podem ser influenciadas pelo padrão de substituição. Estudos demonstraram que essas atuam como inibidores competitivos da vitamina K , anticoagulantes, antioxidante e anticancerígena (BHATNAGAR et al., 2012). As pesquisas também provaram a citotoxicidade seletiva de cumarinas para células tumorais e no crescimento celular. Atualmente, as cumarinas também são usadas como aditivos na indústria de alimentos e cosméticos, como corantes a *laser*, indústrias agroquímicas e também como agentes de iluminação óptica (POUMALE et al., 2013).

A estrutura da Acetil-6-bromocumarina ($C_{11}H_7BrO_3$), figura (2.4 a), foi determinada por difração de raios X e cristalizou no sistema triclinico pertencente ao grupo espacial $P-1$. Esse composto possui duas unidades assimétricas na cela unitária ($Z = 2$), como pode ser visto na figura (2.4 b) com os parâmetros $a = 3,958\text{\AA}$, $b = 11,048\text{\AA}$, $c = 11,125\text{\AA}$ com volume $\forall = 475,221\text{\AA}^3$, $\beta' = 79,940^\circ$, $\alpha' = 82,784^\circ$ e $\gamma' = 89,212^\circ$ (CASTRO et al., 2016).

Figura 2.4: Projeção ao longo do eixo a do cristal mostrando a Acetil-6-bromocumarina (**ABC**) (a) isolada e a (b) Cella unitária.



Fonte: Elaborada pelo autor

2.1.2 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**)

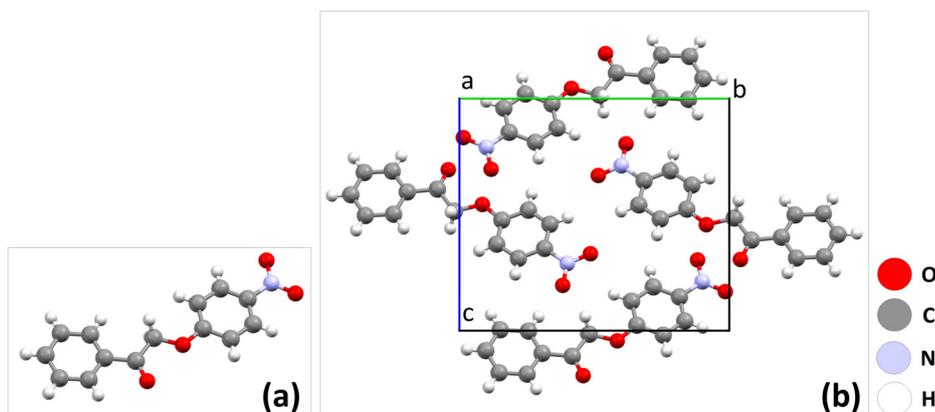
A 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**) é uma estrutura análoga de neolignanas. Lignanas e neolignanas são um grande grupo de fenóis de ocorrência natural que são amplamente espalhados dentro do reino vegetal e são derivados da via biossintética do ácido shikimico⁴. Estes compostos apresentam estruturas diméricas formadas por uma ligação **B**, **B'** entre duas unidades de fenilpropano com um grau diferente de oxidação na cadeia lateral e um padrão de substituição diferente nas porções aromáticas (BERNINI et al., 2009). Vários efeitos biológicos têm sido atribuídos à classe das lignanas e neolignanas nos últimos anos, tais como: antifúngicas, antiesquistossomóticas, antiplasmodial, tripãnocida, antibacteriana, antipsicótica, antioxidante e atividade biológica contra *Escherichia coli*, um grupo de bactérias que causam infecções no intestino e de urina (BARATA et al., 2000; KÓNYA; VARGA; ANTUS, 2001).

A estrutura da **NF – FE** ($C_{14}H_{11}NO_4$), figura (2.5 a), foi determinada por difração de raios X . No estado sólido, cristalizou no sistema monoclinico e pertence ao grupo espacial $P2_1/c$. Estruturas que pertencem ao sistema monoclinico possuem quatro unidades assimétricas na cela unitária ($Z = 4$) conforme figura (2.5 b) com os parâmetros: $a = 8,0930\text{Å}$, $b = 13,1790\text{Å}$, $c = 11,4120\text{Å}$ com volume $\mathcal{V} = 1216,80\text{Å}^3$ e

⁴Conhecido como a forma aniônica do shikimate, é um importante intermediário bioquímico em plantas e microorganismos. Seu nome deriva da flor do shikimi japonês (*Illicium anisatum*), fonte natural da qual foi extraída pela primeira vez.

ângulos interaxiais $\beta' = 91,43^\circ$, $\alpha' = \gamma' = 90,0^\circ$ (VAZ et al., 2016).

Figura 2.5: Projeção ao longo do eixo a do cristal mostrando a 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**) (a) isolada e a (b) Cella unitária.



Fonte: Elaborada pelo autor

Os parâmetros de cela unitária e as operações de simetria são de grande importância para a determinação da estrutura cristalina de uma dada molécula. Como visto no capítulo (1), tensores que representam grandezas físicas macrocópicas de cristais são invariantes sob todas as operações de simetria. As operações de simetria estão associadas a transformações de coordenadas (FLYTZANIS, 1975). Sob uma transformação de coordenadas pode-se determinar os componentes dos tensores $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ que desaparecem para cada sistema cristalino. Veja as equações (1.101) à (1.104).

2.2 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Os métodos teóricos *MP2* e *DFT* foram utilizados para o cálculo das propriedades ópticas lineares e não-lineares, empregando o conjunto de funções de base $6 - 311 + G(d)$: ‘6 – 311’ que representa o número de funções Gaussianas, em que o número ‘6’ corresponde a seis funções Gaussianas, que descrevem os orbitais das camadas internas; o algarismo ‘3’ diz respeito a três funções Gaussianas expandidas, para caracterizar a parte de valência interna; o número ‘11’ para parte externa; o ‘+’ significa a inserção de funções difusas para todos os átomos do sistema; a letra ‘d’ representa a introdução de funções de polarização para o orbital do tipo ‘d’. Essas funções ajudam a descrever a

distorção das nuvens eletrônicas de moléculas (FRISCH et al., 2009).

A escolha do conjunto de funções de base⁵ $6 - 311 + G(d)$ (por ser usual) foi realizada devido aos resultados satisfatórios obtidos anteriormente para sistemas diferentes, usando a mesma abordagem, como demonstrado por Santos et al. (2015). Os autores supracitados fizeram a comparação entre os conjuntos de funções base: $aug - cc - pVDZ$; $aug - cc - pVTZ$; $d - aug - cc - pVDZ$; $d - aug - cc - pVTZ$; $t - aug - cc - pVDZ$ e os resultados mostram claramente a convergência do momento de dipolo, polarizabilidade linear e primeira hiperpolarizabilidade em relação ao conjunto de bases; as diferenças entre os resultados obtidos com $aug - cc - pVDZ$ e os demais conjuntos de base não excederam 3%. Os conjuntos de funções de base trabalhados Santos et al. (2015), e outros níveis de teoria como o $MP4$ não foram utilizadas, pois demandam um custo computacional maior, e apresentam resultados com diferenças pouco significativas ao serem comparados com resultados obtidos utilizando a função de base $6 - 311 + G(d)$.

No nível de teoria DFT foram trabalhados os funcionais híbridos $B3LYP$, $WB97$, $BHandHlyp$, $M06HF$, $M062X$ e $CAM - B3LYP$, cuja ideia básica destes funcionais é mesclar as correlações de troca⁶ calculadas de forma exata ($Hartree - Fock$) com as obtidas a partir de métodos DFT , para melhorar o desempenho dos cálculos quânticos (FORESMAN; FRISH, 1996). O funcional $B3LYP$ consiste no funcional híbrido $DFT/Hartree - Fock$ para a troca com três parâmetros determinados por Becke (BECKE, 1992) combinado com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (LEE; YANG; PARR, 1988),

$$A^* E_X^{SLATER} + (1 - A) E_X^{HF} + B^* \Delta E_X^{BECKE} + E^{VNW} + C^* \Delta E_C^{non-local}. \quad (2.1)$$

em que A , B , e C são os parâmetros determinados por Becke através do ajuste ao conjunto de moléculas. O funcional $B3LYP$ usa a correlação não local fornecida pela expressão LYP e VWN funcional III para correlação local (não funcional V). Nota-se que, uma vez que a LYP inclui termos locais e não locais, a funcionalidade de correlação utilizada

⁵Mais detalhes sobre as funções de base podem ser vistos na referência (ORTOLAN, 2014).

⁶Quando a teoria de Hartree-Fock cumpre o requisito de que $|\psi^2|$ seja invariante em relação à troca de dois elétrons por antisimetrizar a função de onda, ele inclui automaticamente os principais efeitos de correlação decorrentes de pares de elétrons com a rotação. Esta correlação é denominada correlação de troca.

é, na verdade

$$C^* E_C^{LYP} + (1 - C)^* E_c^{VWN}. \quad (2.2)$$

Em outras palavras, VWN é usado para fornecer o excesso de correlação local requerido, uma vez que LYP contém um termo local essencialmente equivalente a VWN (FRISCH et al., 2009).

O funcional $CAM - B3LYP$ combina as qualidades híbridas de $B3LYP$ e a correção de longo alcance⁷ apresentada por Tawada et al. (TAWADA et al., 2004); compreende, ainda, 19% interação de troca Hartree-Fock mais 81% Becke a curto alcance; 65% Hartree-Fock com 35% Becke a longo alcance (BECKE, 1992). Os funcionais híbridos, $M062X$ e $M06HF$, possuem uma quantidade diferente de troca de Hartree-Fock em cada um, o $M062X$ 54% e o $M06HF$ é um funcional full-Hartree-Fock, portanto possui 100% de interação de troca Hartree-Fock (ZHAO; TRUHLAR, 2008). $BHandHlyp$ apresenta 50% interação de troca Hartree-Fock mais 50% interação de troca Becke.

Os procedimentos computacionais foram realizados no *software GAUSSIAN09* (FRISCH et al., 2009), utilizando o *cluster* Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis (QTEA), localizado no Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da Universidade Estadual de Goiás.

2.2.1 Método de fit de cargas parciais - ChelpG

As cargas atômicas parciais são descritores indispensáveis para interpretar os resultados dos cálculos químicos quânticos, de forma quimicamente intuitiva. Trata-se da descrição da distribuição de carga de elétrons dentro das moléculas, através da atribuição de uma carga parcial a cada átomo dessas. Como as cargas atômicas parciais não são observáveis físicos e não há uma definição mecânica quântica rigorosa delas, muitos modelos diferentes foram propostos para extrair cargas atômicas parciais da distribuição de carga molecular.

Os modelos de cargas atômicas parciais são classificados em três grupos (MEI et al., 2015). O primeiro trata-se de modelos que não possuem uma base sólida na

⁷Na teoria do funcional da densidade, indica a correção de funcionais de troca para as interações de troca elétron-elétron de longo alcance, que são insuficientemente incorporados em funcionais de troca convencionais.

mecânica quântica e são decorrentes de modelos mecânicos clássicos, como a equalização de eletronegatividade clássica ou de medidas experimentais. O segundo grupo abrange os modelos baseados em particionamento da função de onda molecular em contribuições atômicas, e em termos de funções de base utilizadas para construir esta função de onda. A análise da população de Mulliken é um exemplo típico de tais modelos. Essa é, provavelmente, a mais conhecida de todos os modelos de carga atômica parcial. Devido à sua simplicidade, este modelo é computacionalmente muito atraente. No entanto, seus resultados tendem a variar com o conjunto de bases empregado e são pouco realistas em alguns casos (MARENICH et al., 2012; MEI et al., 2015).

O método escolhido para o cálculo de cargas parciais foi o *ChelpG*⁸, que pertence ao terceiro grupo. Neste grupo, as cargas atômicas são ajustadas a certas quantidades físicas obtidas a partir de cálculos quânticos, especialmente o potencial eletrostático (*ESP*). No método *ChelpG*, as cargas são determinadas por meio do ajuste de potenciais em uma rede de pontos ao redor da molécula, ou seja, calcula-se esta propriedade mediante um ajuste por mínimos quadrados do potencial eletrostático, o qual é obtido em um grande número de pontos em torno da molécula (MARENICH et al., 2012).

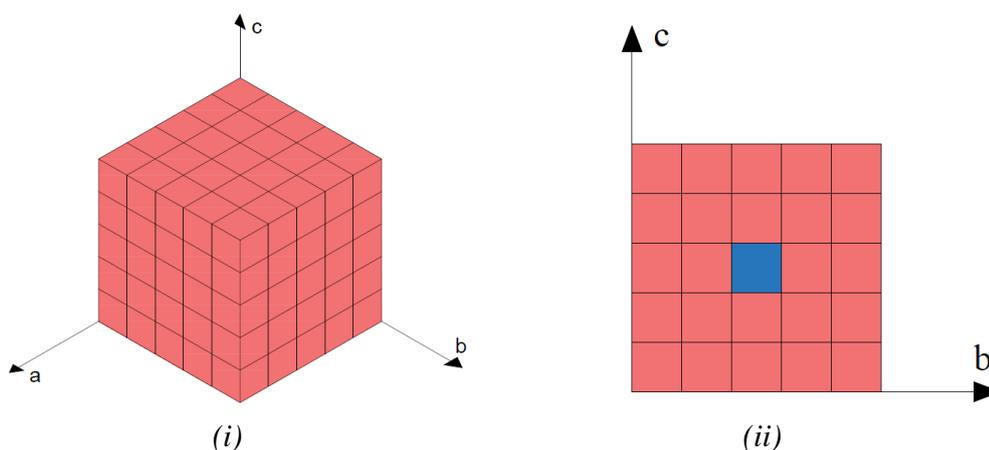
2.2.2 Abordagem de Supermolécula (*SM*) e o processo iterativo de polarização

As propriedades elétricas dos cristais Acetil-6-bromocumarina (**ABC**) e 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**), foram estudadas utilizando a abordagem de supermolécula (*SM*). Com o intuito de simular, através de um processo iterativo, os efeitos da polarização do ambiente cristalino sobre uma molécula isolada de cada cristal em estudo. Na abordagem de supermolécula, o cristal é modelado por uma caixa / volume molecular (a qual será chamada de molécula envolvida) veja figuras (2.6) e (2.7), produzido a partir de um conjunto de celas unitárias definido por $U \times V \times X$. A terminologia $U \times V \times X$ estabelece a quantidade de celas unitárias que a caixa possuirá em cada um dos eixos cristalográficos, em que U para o eixo a , V para o eixo b e X para o eixo c , figura (2.6).

⁸CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid-based method. Esquema de cálculo de cargas atômicas.

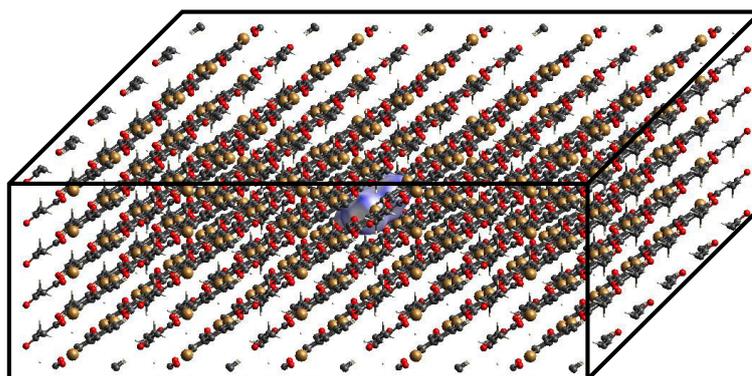
Na abordagem *SM* as propriedades elétricas são calculadas apenas para uma parcela do cristal (molécula isolada), computando, deste modo, efeitos de interações intermoleculares, tornando possível fazer a estimativa do valores das propriedades do cristal, em que se tem como partida os resultados obtidos para a molécula isolada (GUILLAUME et al., 2004).

Figura 2.6: Representação de uma caixa (molécula envolvida) $5 \times 5 \times 5$: (i) visualização tridimensional e (ii) bidimensional destacando a cela unitária central.



Fonte: Adaptado de Santos (2016).

Figura 2.7: Representação da caixa / volume molecular (molécula envolvida), destacando a unidade assimétrica central.



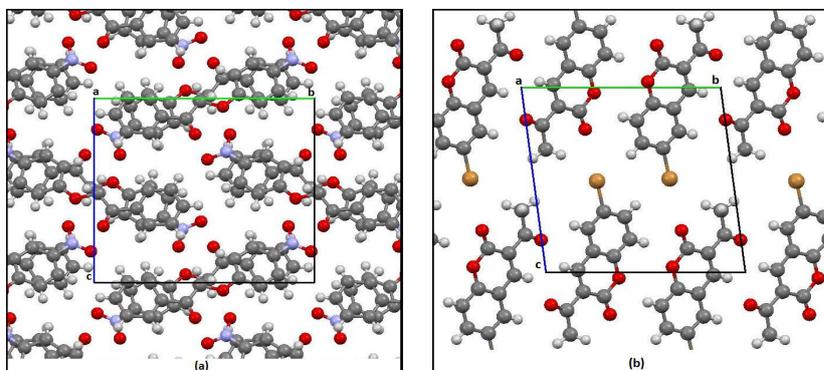
Fonte: Elaborada pelo autor.

No processo iterativo de polarização, uma molécula isolada, ou um grupo de moléculas, é tratada de forma direta, ou seja, utilizando-se de métodos de cálculo de es-

estrutura eletrônica (GUILLAUME et al., 2004), e os demais átomos das moléculas vizinhas são tratados como pontos de carga. O processo iterativo de polarização é realizado em vários passos. Primeiro, determina-se a carga elétrica da molécula isolada, ajustando o potencial eletrostático molecular via *ChelpG*. Em seguida, cada átomo das moléculas vizinhas é substituído pela carga atômica parcial previamente obtida. O processo iterativo continua com a substituição das cargas atômicas parciais em cada etapa de cálculo, até que se obtenha a convergência das cargas parciais e do momento de dipolo elétrico, o que é caracterizado como o equilíbrio eletrostático entre a molécula isolada e o meio que a circunda (SPACKMAN; MUNSHI; JAYATILAKA, 2007).

Em cada processo iterativo, calculou-se as propriedades elétricas lineares e não lineares, no caso estático e dinâmico, para as moléculas isoladas e considerando os efeitos do ambiente cristalino (molécula envolvida). Os efeitos do ambiente cristalino (veja figura (2.8), foram modelados visando uma rápida convergência do momento de dipolo e cargas elétricas das moléculas em estudo, considerando as seguintes configurações de caixas: para a 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**), figura (2.8 a), o tamanho da caixa trabalhada foi $9 \times 9 \times 9$, em que se obteve um total de 729 celas unitárias, em que cada uma possui 4 unidades assimétricas e 30 átomos, resultando em uma caixa com 87.480 átomos. Para Acetil-6-bromocumarina (**ABC**), figura (2.8 b), foi utilizada uma caixa de dimensões $7 \times 7 \times 7$, totalizando 343 celas unitárias, cada cela unitária dispõe de 4 unidades assimétricas e 22 átomos, resultando em uma caixa com 15.092 átomos.

Figura 2.8: Projeção ao longo do eixo *a* do cristal mostrando a unidade assimétrica da (a) 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**) e (b) Acetil-6-bromocumarina (**ABC**) envolvida pelas moléculas circunvizinhas que são tratadas como pontos de carga.



Fonte: Elaborada pelo autor

Em ambas as moléculas, a convergência do momento de dipolo e das cargas elétricas foi obtida no *quinto* passo do processo iterativo, o que vem de acordo com os resultados encontrados em trabalhos anteriores (FONSECA et al., 2010; SANTOS et al., 2015; CASTRO et al., 2016; VAZ et al., 2016).

Outras configurações de caixas foram trabalhadas e os resultados obtidos não apresentaram diferenças significativas. Santos (2016) analisou os resultados para diferentes tamanhos de caixas. Ao comparar os valores das cargas atômicas parciais, em cada passo do processo iterativo de polarização, Santos (2016) verificou-se que, em relação aos valores obtidos na caixa $9 \times 9 \times 9$, as diferenças apresentadas não foram significativas, no máximo +0,43% e +0,13% em relação às caixas $5 \times 5 \times 5$ e $7 \times 7 \times 7$, respectivamente.

No capítulo seguinte, foram demonstrados os resultados dos cálculos das propriedades ópticas lineares e não lineares, obtidos através da abordagem de supermolécula em conjunto com o processo iterativo de polarização.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para o momento de dipolo, a polarizabilidade linear média e a segunda hiperpolarizabilidade média dos cristais: 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**) e Acetil-6-bromocumarina (**ABC**).

A aplicabilidade da abordagem utilizada (supermolécula) e do processo iterativo de polarização eletrostática foi baseada na convergência do momento de dipolo e cargas elétricas¹ (SPACKMAN; MUNSHI; JAYATILAKA, 2007), iniciando com o fit de cargas atômicas da molécula isolada.

O método *MP2*, com o conjunto de funções base $6 - 311 + G(d)$, utilizado neste trabalho é reconhecidamente bom, uma vez que já foi utilizado em um artigo anterior (FONSECA et al., 2010) para sistemas similares, e que apresentou resultados bem satisfatórios quando comparados com dados experimentais (ESPINOSA et al., 1996). Ao partir desta premissa, os resultados obtidos via *MP2* foram utilizados para fins de comparação com os resultados via Teoria do Funcional da Densidade *DFT*, utilizando os funcionais *B3LYP*, *CAM – B3LYP*, *M062X*, *M06HF*, *WB97* e *BHandHLYP*.

Os resultados obtidos com o funcional densidade *WB97* (**NF – FE**), tabela (3.3), e *M06HF* (**ABC**), citados na tabela (3.4), foram escolhidos por apresentarem valores mais próximos aos obtidos no nível *MP2* para a **NF – FE** e **ABC**, respectivamente apresentados nas tabelas (3.1) e (3.2).

3.1 MOMENTO DE DIPOLO

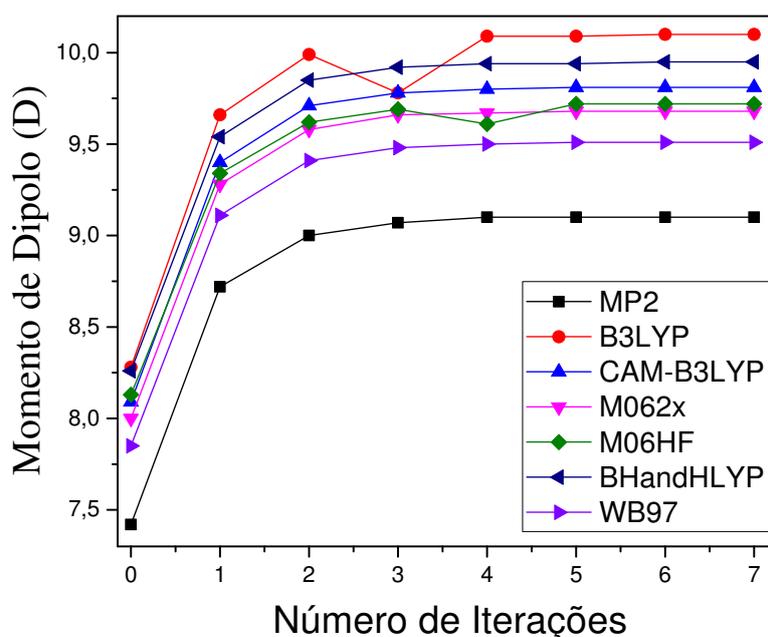
O momento de dipolo é uma propriedade da molécula que surge a partir do efeito da separação de cargas devido às diferenças de eletronegatividades dos átomos envolvidos nas ligações. Não é possível medir o momento de dipolo de uma ligação individual na molécula, mas apenas o momento de dipolo total da molécula, que é a soma vetorial dos momentos de dipolo das ligações individuais.

¹Estabilidade eletrostática entre a molécula e sua circunvizinhança.

Inicialmente, o cálculo das propriedades elétricas dos cristais de **NF – FE** e **ABC** foram efetuados no nível *MP2*, utilizando o conjunto de funções base $6-311+G(d)$. As tabelas (3.1) e (3.2) mostram os resultados do momento de dipolo desses cristais com os respectivos números de iteração.

A aplicabilidade da abordagem de supermolécula e do processo iterativo de polarização eletrostática é vantajosa, em virtude da rápida convergência do momento de dipolo dos cristais. Dessa forma, foi considerado o limite de *sete* iterações. Uma visualização alternativa dessa convergência fica explícita nas figuras (3.1) e (3.2).

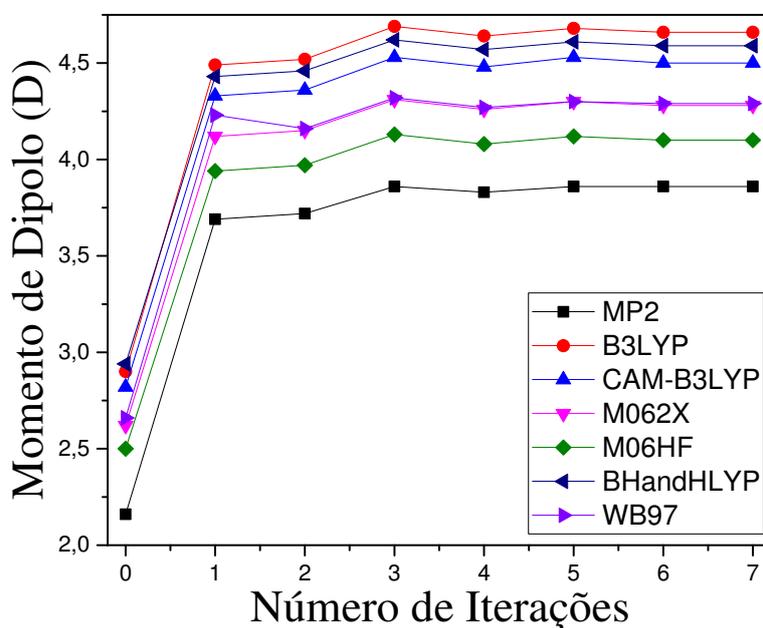
Figura 3.1: Gráfico da convergência do momento de dipolo (D) da a molécula 2 – (4 – nitrofenoxi) – 1 – feniletanona (**NF – FE**) via *MP2* e *DFT* em função do número de iterações.



Fonte: Dados da Pesquisa.

De acordo com o figura (3.1), ao utilizar o método $MP2/6-311+G(d)$, o valor do momento de dipolo para a **NF – FE** envolvida é de $9,1 D$, demonstrando, assim, um aumento de $22,6\%$ em comparação com o resultado da **NF – FE** isolada $7,42 D$. Os resultados do momento de dipolo converge em $2,16D$ para a **ABC** isolada e em $3,86D$ para a **ABC** envolvida, revelando que os efeitos da polarização contribuem para um aumento de $78,7\%$ em comparação com o resultado da **ABC** isolada figura (3.2).

Figura 3.2: Gráfico da convergência do momento de dipolo (D) da a molécula *Acetil – 6 – bromocumarina* (**ABC**) via *MP2* e *DFT* em função do número de iterações.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Posteriormente, os cálculos das propriedades elétricas dos cristais **NF – FE** e **ABC** foram realizados no nível *DFT* utilizando os os funcionais densidade *B3LYP*, *CAM – B3LYP*, *M062X*, *M06HF*, *BHandHLYP* e *WB97*, e com o conjunto de funções de base 6 – 311 + $G(d)$. Nos apêndices (A) e (B), encontram-se os resultados do momento de dipolo, da **NF – FE** e **ABC**, nesta ordem, tabelas (A.1) à (A.5) e as tabelas de (B.1) à (B.5).

Nos resultados mostrados nas tabelas, levou-se em consideração *sete* iterações, porém, a convergência foi obtida no *quinto* passo para todos os funcionais.

Em *DFT*, pode-se notar uma rápida convergência em relação ao momento de dipolo para todos os funcionais utilizados, indicada pelas figuras (3.1) e (3.2), para a **NF – FE** e **ABC**, respectivamente, que mostram a convergência do momento de dipolo em função do número de iterações, nos níveis *MP2* e *DFT*.

Após a exposição dos valores para o momento de dipolo, nota-se características diferentes entre os funcionais. Ao analisar cada funcional e considerar as moléculas isola-

das e envolvidas, verifica-se, a partir das tabelas, nos valores do momento de dipolo um crescimento percentual.

Com o funcional *B3LYP*, os resultados do momento de dipolo convergem para a **NF – FE** em 8,28*D* (isolada) e 10,1*D* (envolvida), o que indica um aumento de 22%, e para a **ABC** em 2,9*D* (isolada) e 4,66*D* (envolvida), com um crescimento de 60,7%.

Tabela 3.1: *MP2/6 – 311 + G(d)* resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a **NF – FE**.

	0	1	2	3	4	5	6	7
μ_x	-0,82	-0,79	-0,85	-0,85	-0,85	-0,85	-0,85	-0,85
μ_y	-7,37	-8,68	-8,98	-9,06	-9,08	-9,08	-9,08	-9,09
μ_z	0,32	0,21	0,16	0,14	0,13	0,13	0,13	0,13
μ	7,42	8,72	9,00	9,07	9,10	9,10	9,10	9,10

Tabela 3.2: *MP2/6 – 311 + G(d)* resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a **ABC**.

	0	1	2	3	4	5	6	7
μ_x	-0,23	-0,39	-0,39	-0,39	-0,38	-0,39	-0,38	-0,39
μ_y	-0,71	-1,46	-1,26	-1,39	-1,32	-1,36	-1,34	-1,35
μ_z	2,03	3,36	3,48	3,60	3,58	3,60	3,59	3,60
μ	2,16	3,69	3,72	3,86	3,83	3,83	3,86	3,86

Em seguida, via *CAM – B3LYP*, para a **ABC** verifica-se 2,82*D* (isolada) e em 4,5*D* (envolvida), o que resulta em um aumento de 59,6%; para a **NF – FE** o momento de dipolo converge em 8,09*D* (isolada) e 9,81*D* (envolvida) um aumento em 21,3%. Depois, através do *M062X*, para a **NF – FE** nota-se que a convergência é obtida em 8,0*D* (isolada) e 9,68*D* (envolvida), gerando um crescimento de 21%; para a **ABC**, a convergência é obtida em 2,62*D* (isolada) e 4,28*D* para (envolvida), o que constitui um aumento de 63,3%. Posteriormente, por meio do *M06HF*, o momento de dipolo da **ABC**, tabela (3.4), converge em 2,5*D* (isolada) e em 4,1*D* (envolvida), com um acréscimo de 64%; para a **NF – FE** 8,13*D* (isolada) e em 9,72*D* (envolvida), um aumento de 19,5%.

Através do funcional *BHandHLYP* os resultados do momento de dipolo, para a **NF – FE**, convergem em 8,26*D* (isolada) e 9,95*D* (envolvida), uma expansão de 20,5%, e para **ABC** em 2,94*D* (isolada) e em 4,59*D* (envolvida), um aumento de 56,1%. Por

fim, em *WB97*, o momento de dipolo converge em $2,66D$ (isolada) e $4,29D$ (envolvida), e para a **NF – FE**, tabela (3.3), em $7,85D$ (isolada) e em $9,51D$ (envolvida), e, como acontece com os outros funcionais trabalhados, houve também um aumento percentual, de $61,3\%$ para a **ABC** e $21,1\%$ para a **NF – FE**.

Tabela 3.3: *WB97/6 – 311 + G(d)* resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a **NF – FE**.

	0	1	2	3	4	5	6	7
μ_x	-0,87	-0,83	-0,89	-0,88	-0,89	-0,89	-0,89	-0,89
μ_y	-7,79	-9,07	-9,37	-9,44	-9,46	-9,47	-9,47	-9,47
μ_z	0,33	0,21	0,15	0,13	0,12	0,12	0,12	0,12
μ	7,85	9,11	9,41	9,48	9,50	9,51	9,51	9,51

Tabela 3.4: *M06HF/6 – 311 + G(d)* resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a **ABC**.

	0	1	2	3	4	5	6	7
μ_x	-0,26	-0,43	-0,42	-0,42	-0,42	-0,42	-0,42	-0,42
μ_y	-0,80	-1,53	-1,33	-1,46	-1,40	-1,43	-1,41	-1,41
μ_z	2,35	3,61	3,72	3,84	3,81	3,84	3,82	3,82
μ	2,50	3,94	3,97	4,13	4,08	4,12	4,10	4,10

Ao comparar os valores do momento de dipolo da molécula **NF – FE** envolvida, via *DFT/6 – 311 + G(d)*, utilizando diferentes funcionais, com o valor invariável de $9,12D$ (*MP2/6 – 311 + G(d)*), obtêm-se percentuais variados. Desse modo, em *B3LYP*, ao comparar o valor $10,1D$ (*DFT*) com $9,12D$ (*MP2*), nota-se uma diferença de 11% . Assim, com o mesmo raciocínio comparativo, mantendo fixo o número de *MP2*, verifica-se que, para $9,68D$ (*CAM – B3LYP*), tem-se $7,8\%$; para $9,72D$ (*M062X*), $6,4\%$; para $9,95D$ (*M06HF*), $6,8\%$; para $9,95D$ (*BHandHLYP*), $9,3\%$. Por último, para $9,51D$ (*WB97*) percebe-se uma diferença de $4,51\%$.

Ao realizar a mesma comparação de valores do momento de dipolo obtidos via *DFT* para molécula **ABC** envolvida com o obtido em *MP2* de $3,86D$, foram observadas diferentes porcentagens em relação aos funcionais densidade. Sendo assim, ao considerar a molécula envolvida, os resultados $4,66D$ em *B3LYP*; $4,5D$ em *CAM – B3LYP*; $4,28D$ em *M062X*; $4,59D$ em *BHandHLYP*; e $4,29D$ em *WB97*, correspondem às diferenças percentuais de $20,7\%$, $16,6\%$, $10,8\%$, $18,9\%$, $11,1\%$, respectivamente e $4,1D$

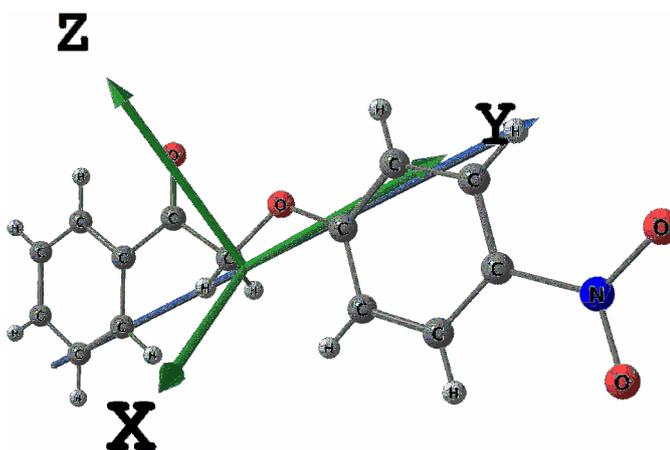
em *M06HF*, sendo este o resultado mais próximo do obtido via *MP2*, o qual apresenta uma diferença percentual de 6,22%.

Ao estabelecer um percentual comparativo entre as componentes e a resultante do momento de dipolo, para todos os funcionais *DFT*, tem-se uma diferença entre μ_x e μ de 89,1% a 90,9% (**NF – FE**), de 89,7% a 90,2% (**ABC**); μ_y e μ de 65,2% a 66,02% (**ABC**), de 0,4% a 0,7% (**NF – FE**); entre μ_z e μ de 96,1% a 99,1% (**NF – FE**) e de 6,32% a 6,87% (**ABC**). Ao comparar estes percentuais, é notável que a componente μ_y do momento de dipolo da **NF – FE** e μ_z da **ABC** possui valores mais próximos do momento de dipolo resultante μ , apresentando a menor diferença percentual.

As figuras (3.3) e (3.4), respectivamente, apresentam o vetor momento dipolo da **NF – FE** e **ABC**, ambas em fase cristalina, e evidenciam a pouca variação do momento dipolo em relação ao eixo *y* da **NF – FE** e em relação ao eixo *z* para a **ABC**.

Além disso, as componentes μ_z (**NF – FE**), com uma redução de 46,3% e μ_y (**ABC**) com um aumento de 76,3%, sofreram a maior influência decorrente da polarização do ambiente cristalino, em comparação à molécula isolada.

Figura 3.3: Vetor momento dipolo da 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**) em fase cristalina, evidenciando a pouca variação do momento dipolo em relação ao eixo *y*.

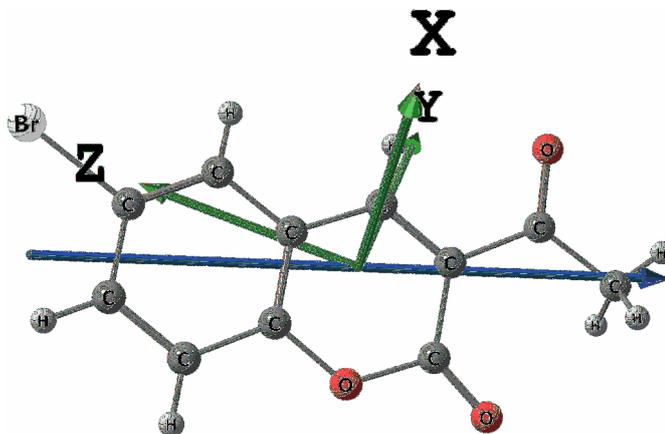


Fonte: Dados da Pesquisa.

Os aumentos no momento de dipolo, tanto para **NF – FE** quanto para **ABC**, são ocasionados pela influência da polarização do ambiente em relação à molécula isolada. O cristal de ureia é usado nas propriedades ópticas não lineares (*ONL*) dos sistemas moleculares, por isso, os valores de suas propriedades são utilizadas como um limiar para

fins de comparação (PRASHANTH et al., 2015).

Figura 3.4: Vetor momento dipolo da Acetil-6-bromocumarina (**ABC**) em fase cristalina, evidenciando a variação do momento dipolo em relação ao eixo z .



Fonte: Dados da Pesquisa.

Ao comparar o momento dipolo total das moléculas envolvidas da, Acetil-6-bromocumarina (**ABC**) ($3,86D$) e 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**) ($9,10D$) com a ureia ($1,58D$), nota-se que são respectivamente, 2,44 e 5,75 vezes maior que ao da ureia.

O momento de dipolo é uma propriedade da molécula que surge a partir do efeito da separação de cargas, devido às diferenças de eletronegatividades dos átomos envolvidos nas ligações. Para a **NF – FE** e **ABC**, moléculas poliatômicas, o vetor momento de dipolo, aponta na direção resultante figuras (3.3) e (3.4), devido a cada contribuição das ligações individuais. Essa resultante está na direção das componentes que possuem maior influência na magnitude do momento de dipolo, μ_y para a **NF – FE** e μ_z para **ABC**.

3.2 POLARIZABILIDADE LINEAR

Nesta seção, tem-se a discussão dos resultados para a polarizabilidade linear (α) da 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**) e Acetil-6-bromocumarina (**ABC**).

A polarizabilidade linear expressa a capacidade de distorção da unidade mo-

lecular, devido a densidade eletrônica sob a influência de campos externos fracos, como o campo gerado por uma carga a curta distância.

Os cálculos para a propriedade, apresentada nesta seção, foram realizados no nível *DFT*, para cada um dos seguintes funcionais: *B3LYP*, *CAM – B3LYP*, *M062X*, *M06HF*, *Wb97* e *BHandHLYP*, utilizando o conjunto de funções base $6 - 311 + G(d)$. Os resultados obtidos para a polarizabilidade linear média (α) da **NF – FE** e **ABC**, via *MP2* estão listados nas tabelas (3.5) e (3.6) e são mostrados também nas figuras (3.5) e (3.6).

A aplicabilidade da abordagem de supermolécula e do processo iterativo de polarização eletrostática é vantajosa, em virtude da rápida convergência também para a polarizabilidade linear do cristais ao longo do processo iterativo.

Do mesmo modo como aconteceu com o momento de dipolo (μ), os resultados obtidos para a polarizabilidade linear média (α), de ambas as moléculas, levam em conta *sete* iterações, e estão listados nas tabelas (3.5), (3.6) e tabelas (3.7), (3.8), respectivamente *MP2* e *DFT*, ocorrendo a convergência no *quinto* passo para todos os funcionais.

Como visto no capítulo (1), as componentes diagonais (α_{xx} , α_{yy} e α_{zz}) dominam a polarizabilidade e são responsáveis pelo cálculo da polarizabilidade linear média equação (1.98). Nos apêndices (A) e (B), podem ser vistos os resultados obtidos com as demais funcionais densidade, **NF – FE** tabelas (A.6) à (A.10), e, para a **ABC** tabelas (B.6) à (B.10).

Nesse contexto, foram feitas comparações entre os dados da polarizabilidade linear média (α), considerando a molécula isolada e envolvida. Também foi realizada uma comparação com os dados obtidos via *DFT* descrito anteriormente e o nível de teoria *MP2*. Lamentavelmente, a comparação dos resultados com os dados experimentais não será possível, como na seção anterior, devido à inexistência dessa informação na literatura, para ambas as moléculas em estudo.

Os resultados da aproximação *MP2* e *DFT*, com a base $6 - 311 + G(d)$, para os componentes e a média de polarizabilidade linear, obtidos em função do número de iterações para a **NF – FE**, são citados nas tabelas (3.5) e (3.7), respectivamente. A polarizabilidade linear média para a **NF – FE** isolada em *MP2* é $25,66 \times 10^{-24} esu$ e converge em $26,06 \times 10^{-24} esu$ para a envolvida; para a **ABC** isolada em *MP2* é $23,02 \times 10^{-24} esu$

e converge em $23,26 \times 10^{-24}esu$ para a envolvida. Ao comparar as moléculas isoladas com as envolvidas, nota-se que os efeitos de polarização contribuem com um pequeno aumento na polarizabilidade linear média, de 1,56% e 1,04%, nesta ordem, **NF – FE** e **ABC**.

Tabela 3.5: $MP2/6 - 311 + G(d)$ resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a **NF – FE**.

	0	1	2	3	4	5	6	7
α_{xx}	17,36	17,51	17,56	17,57	17,58	17,58	17,58	17,58
α_{xy}	3,87	4,07	4,13	4,14	4,15	4,15	4,15	4,15
α_{yy}	35,83	36,32	36,48	36,53	36,53	36,53	36,53	36,53
α_{xz}	-6,02	-6,15	-6,20	-6,22	-6,22	-6,22	-6,22	-6,22
α_{yz}	-2,84	-3,07	-3,16	-3,18	-3,18	-3,18	-3,18	-3,18
α_{zz}	23,80	24,02	24,07	24,09	24,09	24,09	24,09	24,09
$\langle\alpha\rangle$	25,66	25,95	26,04	26,06	26,06	26,06	26,06	26,06

Tabela 3.6: $MP2/6 - 311 + G(d)$ resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a **ABC**.

	0	1	2	3	4	5	6	7
α_{xx}	14,59	14,77	14,80	14,80	14,81	14,80	14,81	14,81
α_{xy}	4,14	4,26	4,27	4,28	4,28	4,28	4,28	4,28
α_{yy}	18,46	18,57	18,58	18,58	18,58	18,58	18,58	18,58
α_{xz}	1,52	1,45	1,46	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
α_{yz}	-2,95	-3,12	-3,12	-3,15	-3,14	-3,15	-3,14	-3,15
α_{zz}	36,00	36,32	36,35	36,38	36,38	36,38	36,38	36,38
$\langle\alpha\rangle$	23,02	23,22	23,24	23,26	23,25	23,26	23,26	23,26

Utilizando o funcional *WB97*, a polarizabilidade linear média da **ABC** é $22,62 \times 10^{-24}esu$ (isolada) e, $22,73 \times 10^{-24}esu$ (envolvida), acréscimo de 0,49%; para a **NF – FE**, tabela (3.7), $25,27 \times 10^{-24}esu$ (isolada) e, $25,58 \times 10^{-24}esu$ (envolvida), aumento de 1,23%. Ao comparar os valores para o nível *MP2* em torno de $26,06 \times 10^{-24}esu$ (**NF – FE**) e $23,26 \times 10^{-24}esu$ (**ABC**) com o nível *DFT* (molécula envolvida), nota-se uma diferença de 3,84% e 3,31% respectivamente.

Os valores da polarizabilidade linear média para o funcional *B3LYP* são, para a **NF – FE**, de $24,24 \times 10^{-24}esu$ (isolada) e, $27,06 \times 10^{-24}esu$ (envolvida), aumento de 11,63%; para a **ABC** $23,88 \times 10^{-24}esu$ (isolada) e, $24,03 \times 10^{-24}esu$ (envolvida), evidenciando um pequeno aumento de 0,63%. Ao comparar os valores para o nível *MP2*, em torno de $26,06 \times 10^{-24}esu$ (**NF – FE**) e $23,26 \times 10^{-24}esu$ (**ABC**) com o nível *DFT*

(molécula envolvida), nota-se uma diferença de 3,84% e 3,31% respectivamente.

Tabela 3.7: $WB97/6-311+G(d)$ resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a **NF – FE**.

	0	1	2	3	4	5	6	7
α_{xx}	17,14	17,27	17,31	17,32	17,32	17,32	17,32	17,32
α_{xy}	3,76	3,94	3,99	4,00	4,01	4,01	4,01	4,01
α_{yy}	35,16	35,54	35,68	35,71	35,72	35,72	35,72	35,72
α_{xz}	-5,93	-6,02	-6,06	-6,07	-6,08	-6,08	-6,08	-6,08
α_{yz}	-2,71	-2,94	-3,01	-3,03	-3,04	-3,04	-3,04	-3,04
α_{zz}	23,51	23,66	23,69	23,70	23,70	23,70	23,70	23,70
$\langle\alpha\rangle$	25,27	25,49	25,56	25,57	25,58	25,58	25,58	25,58

Em $M06HF$, com relação a **ABC**, Tabela -3.8-, têm-se $22,34 \times 10^{-24}esu$ (isolada) e $22,45 \times 10^{-24}esu$ (envolvida), com um acréscimo de 0,49%; para a **NF – FE**, $24,91 \times 10^{-24}esu$ (isolada) e $25,14 \times 10^{-24}esu$ (envolvida). Da mesma forma, após comparar o valor fixo $MP2$ com o nível DFT , encontra-se 3,15%. Em $CAM - B3LYP$, para a **NF – FE** registram-se $26,05 \times 10^{-24}esu$ (isolada) e $26,16 \times 10^{-24}esu$ (envolvida). Já a **ABC** $23,11 \times 10^{-24}esu$ (isolada) e $23,25 \times 10^{-24}esu$ (envolvida) tem-se um crescimento de 0,42%. Depois da comparação entre os resultados (moléculas envolvidas) $MP2$ e DFT , chega-se ao percentual de 3,60% para as duas moléculas.

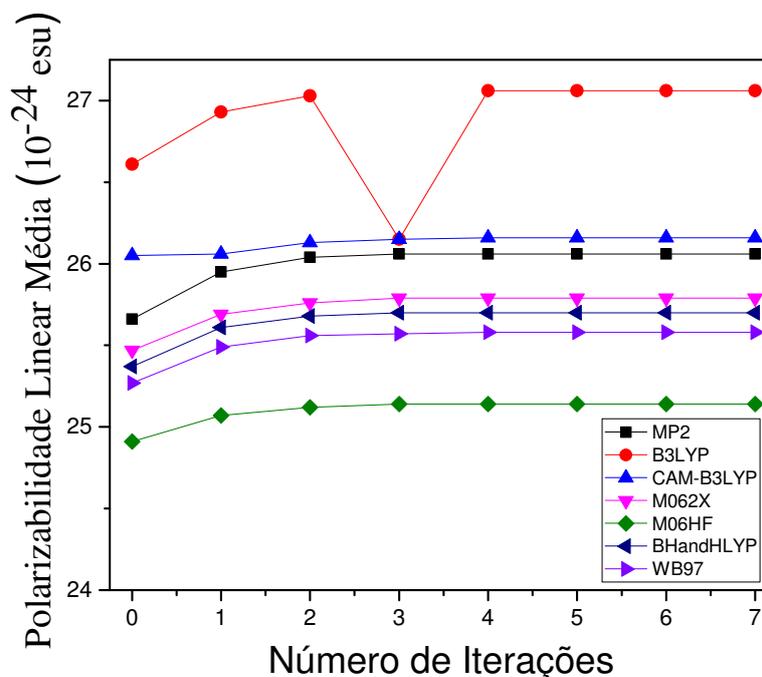
Tabela 3.8: $M06HF/6-311+G(d)$ resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a **ABC**.

	0	1	2	3	4	5	6	7
α_{xx}	14,29	14,41	14,44	14,44	14,44	14,44	14,44	14,44
α_{xy}	3,94	4,03	4,04	4,04	4,04	4,04	4,04	4,04
α_{yy}	17,90	17,95	17,94	17,95	17,95	17,95	17,95	17,95
α_{xz}	1,60	1,54	1,55	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54
α_{yz}	-2,60	-2,72	-2,73	-2,74	-2,74	-2,74	-2,74	-2,74
α_{zz}	34,84	34,95	34,95	34,95	34,96	34,96	34,96	34,96
$\langle\alpha\rangle$	22,34	22,44	22,44	22,44	22,44	22,45	22,45	22,45

Nos funcionais restantes, também mantém-se a mesma analogia. Em $M062X$, para a **NF – FE** apresentam-se $25,47 \times 10^{-24}esu$ (isolada) e $25,79 \times 10^{-24}esu$ (envolvida), e uma atenuação de 1,26%. Para a **ABC** verificou-se $22,92 \times 10^{-24}esu$ (isolada) e $23,07 \times 10^{-24}esu$ (envolvida), um incremento de 1,26%. Ao observar a relação entre $MP2$ e DFT , encontra-se a diferença de 1,05% (**NF – FE**) e 0,82% (**ABC**), envolvidas. E, em

BHandHLYP, para a **ABC** encontrou-se $22,74 \times 10^{-24} esu$ (isolada) e $22,83 \times 10^{-24} esu$ (envolvida), e um aumento pouco significativo de 0,40%; **NF – FE**.

Figura 3.5: Gráfico da convergência da Polarizabilidade ($10^{-24} esu$) da a molécula 2 – (4 – nitrofenoxi) – 1 – feniletanona (**NF – FE**) via *MP2* e *DFT* em função do número de iterações.



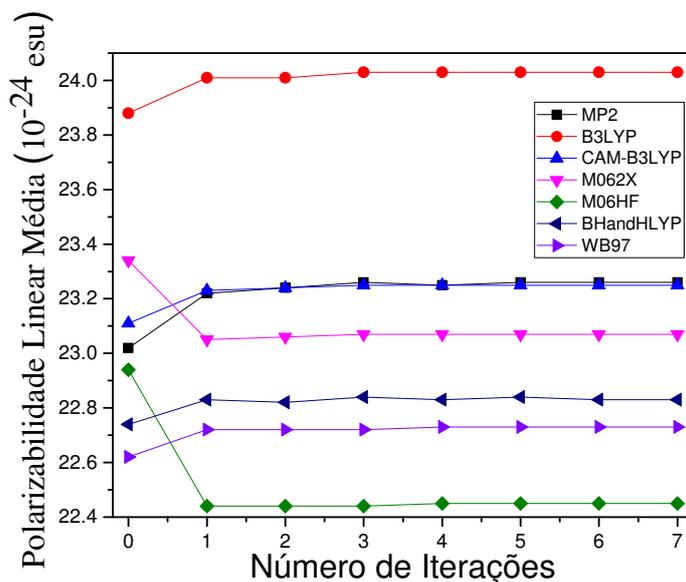
Fonte: Dados da Pesquisa.

Constata-se, dessa forma, $25,37 \times 10^{-24} esu$ (isolada) e $25,70 \times 10^{-24} esu$ (envolvida), com uma adição de 1,30%. Assim, ao comparar o *MP2* com *DFT*, **ABC** e **NF – FE** (envolvidas), observa-se diferenças de 1,88% e 1,40% respectivamente.

Ao comparar níveis *DFT* e *MP2* notou-se que os funcionais densidade *CAM – B3LYP*, *M062X*, *BHandHLYP*, *M06HF* e *WB97* apresentam as menores diferenças percentuais, respectivamente, e o funcional *B3LYP* mostra a maior diferença. Tanto a **NF – FE**, quanto a **ABC** envolvidas, tiveram um aumento de (α), quando comparada com as moléculas isoladas, resultado observado em todos os funcionais densidade trabalhados.

Além disso, a componente da polarizabilidade que mais contribuiu na convergência dos resultados, em ambas teorias (*MP2* e *DFT*), foi a α_{yy} (**NF – FE**) e α_{zz} (**ABC**).

Figura 3.6: Gráfico da convergência da Polarizabilidade (10^{-24} esu) da a molécula *Acetil-6-bromocumarina* (**ABC**) via *MP2* e *DFT* em função do número de iterações.



Fonte: Dados da Pesquisa.

As componentes α_{zz} (**NF – FE**) e α_{yy} (**ABC**) apresentam efeitos mais fracos devido à polarização do ambiente cristalino, mostrando um pequeno aumento de 0,65% (**ABC**) e 1,22% (**NF – FE**), enquanto que a maior influência afeta a componente α_{yz} para a **NF – FE** e **ABC**, na devida ordem, com um crescimento de 11,97% e uma diminuição de 6,67% em relação à molécula isolada. Estes resultados obtidos mostram que houve uma pequena diferença na polarizabilidade linear, indicando que a densidade eletrônica das moléculas **NF – FE** e **ABC**, é, consideravelmente, insensível às perturbações do campo elétrico.

3.3 SEGUNDA HIPERPOLARIZABILIDADE

Nas duas seções anteriores apresentou-se os valores e discussões sobre o momento de dipolo (μ) e polarizabilidade linear (α), que trata de respostas lineares dos cristais, mas a partir de agora faz-se necessário a apresentação dos resultados para as respostas não lineares, a segunda hiperpolarizabilidade média (γ), dos cristais, 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**) e Acetil-6-bromocumarina (**ABC**). Os resultados para a se-

gunda hiperpolarizabilidade média (γ), assim como os cálculos de momento de dipolo (μ) e a polarizabilidade linear média (α) foram realizadas no nível *DFT*, para cada um dos seguintes funcionais: *B3LYP*, *CAM – B3LYP*, *M062X*, *M06HF*, *BHandHLYP* e *WB97*, utilizando o conjunto de funções de base $6 - 311 + G(d)$.

Para tanto, foram utilizadas *sete* iterações para mostrar os valores de γ , porém, percebeu-se uma convergência já no *quinto* passo para todos os funcionais, assim como aconteceu para o momento de dipolo (μ) e a polarizabilidade linear média (α).

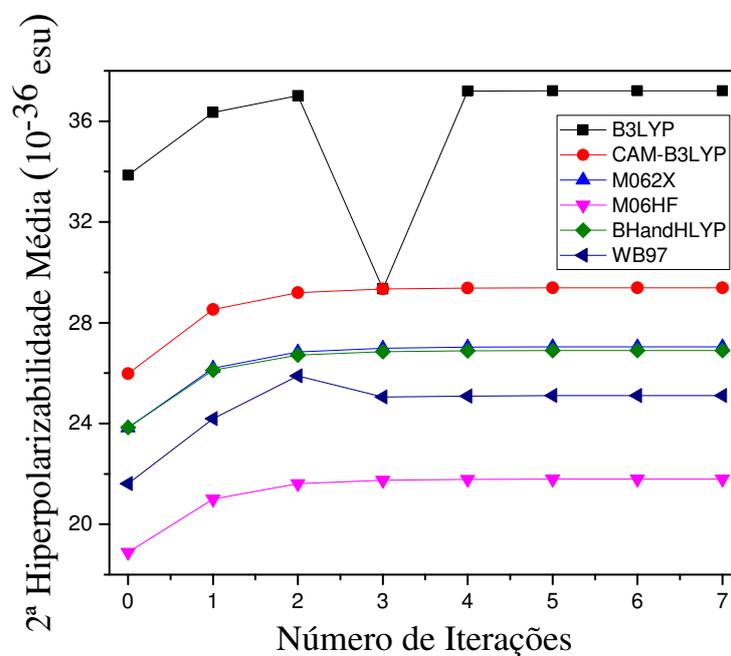
As tabelas (3.9) e (3.10) mostrarão os resultados para a segunda hiperpolarizabilidade média (γ), nesta ordem: **NF – FE** (*WB97*) e **ABC** (*M06HF*). Os respectivos números de iteração e uma visualização alternativa dessa convergência, fica evidente, através das figuras (3.7) e (3.8). Os resultados obtidos com os demais funcionais, podem ser conferidos nos apêndices (A) e (B), nas tabelas (A.11) à (A.15) e (B.11) à (B.15), na devida ordem, **NF – FE** e **ABC**.

Nessa seção, comparações a outro nível de teoria ou a dados experimentais não foi possível, da mesma forma que nas análises de momento de dipolo, uma vez que não há publicações na literatura referentes à segunda hiperpolarizabilidade média dos cristais **NF – FE** e **ABC**. Por este motivo, foram realizadas comparações entre os componentes e os valores de (γ) para molécula isolada e envolvida.

Considerando uma diferença pouco significativa entre os cálculos de *DFT* e *MP2*, quando comparados os valores do momento de dipolo, em ambos os níveis de teoria há dados experimentais, para sistemas similares, veja a Refs. (FONSECA et al., 2010; ESPINOSA et al., 1996), o nível *DFT* apresentou percentuais mais próximos dos mesmos, deste modo, foi sugestivo utilizar o nível *DFT* para a segunda hiperpolarizabilidade média, haja vista que esta propriedade (γ) não está implementada no método *MP2*.

Na análise dos valores de (γ), o funcional *WB97* apresentou valores de $21,61 \times 10^{-36} esu$ e $25,11 \times 10^{-36} esu$ para a **NF – FE** isolada e envolvida, nesta ordem, obtendo um aumento por volta de 16,20%. Com relação a **ABC** isolada encontrou-se um valor de $18,86 \times 10^{-36} esu$ e $19,63 \times 10^{-36} esu$ para a envolvida, um aumento de 4,08%. Para o funcional *M06HF*, os valores foram de $17,72 \times 10^{-36} esu$ **ABC** (isolada) e $18,43 \times 10^{-36} esu$ (envolvida), apresentando um aumento de 4,01%. Ao considerar a **NF – FE** têm-se $18,88 \times 10^{-36} esu$ (isolada) e $21,79 \times 10^{-36} esu$ (envolvida), com um aumento de 15,41%.

Figura 3.7: Gráfico da convergência da Segunda Hiperpolarizabilidade (10^{-36} esu) da molécula 2 – (4 – nitrofenoxi) – 1 – feniletanona (**NF-*FE***) via *MP2* e *DFT* em função do número de iterações.

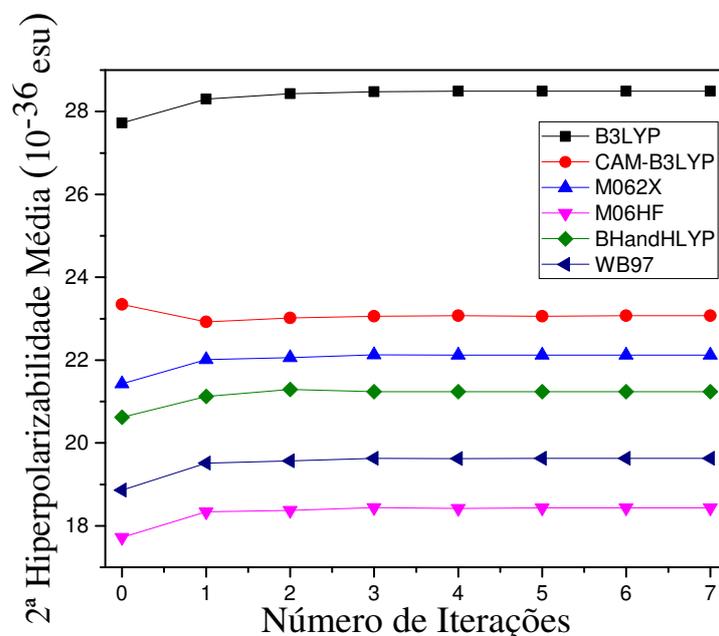


Fonte: Dados da Pesquisa.

Tabela 3.9: *WB97/6 – 311 + G(d)* resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em 10^{-36} esu) no caso estático em função do número de iterações para a **NF – FE**.

	0	1	2	3	4	5	6	7
γ_{xxxx}	9,69	10,13	9,51	10,34	10,35	10,35	10,35	10,35
γ_{yyyy}	44,15	49,66	10,25	51,53	51,62	51,64	51,64	51,64
γ_{zzzz}	9,73	10,47	19,59	10,62	10,63	10,63	10,63	10,63
γ_{xxyy}	8,21	9,34	3,43	9,71	9,73	9,73	9,73	9,73
γ_{xxzz}	10,32	11,97	13,81	12,56	12,59	12,59	12,60	12,60
γ_{yyzz}	3,72	4,03	6,42	4,12	4,13	4,13	4,13	4,13
$\langle \gamma \rangle$	21,61	24,19	24,89	25,05	25,09	25,10	25,11	25,11

Figura 3.8: Gráfico da convergência da Segunda Hiperpolarizabilidade (10^{-36} esu) da molécula *Acetil – 6 – bromocumarina* (**ABC**) via *MP2* e *DFT* em função do número de iterações.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Tabela 3.10: *M06HF/6 – 311 + G(d)* resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em 10^{-36} esu) no caso estático em função do número de iterações para a **ABC**.

	0	1	2	3	4	5	6	7
γ_{xxxx}	6,08	6,47	6,60	6,60	6,61	6,60	6,60	6,60
γ_{yyyy}	8,80	9,23	9,12	9,17	9,14	9,16	9,15	9,15
γ_{zzzz}	36,92	37,06	37,00	37,07	37,05	37,06	37,06	37,06
γ_{xxyy}	2,54	2,64	2,67	2,67	2,67	2,67	2,67	2,67
γ_{xxzz}	10,97	11,64	11,65	11,75	11,72	11,74	11,74	11,74
γ_{yyzz}	4,89	5,19	5,25	5,25	5,26	5,26	5,26	5,26
$\langle \gamma \rangle$	17,72	18,34	18,37	18,44	18,42	18,43	18,43	18,43

No funcional *M062X*, obteve-se $23,83 \times 10^{-36} esu$ **NF – FE** (isolada) e $27,04 \times 10^{-36} esu$ (envolvida), com um acréscimo de 13,73%. Em relação a **ABC**, os valores são $21,43 \times 10^{-36} esu$ (envolvida) e $22,12 \times 10^{-36} esu$ (isolada) com 3,22% de crescimento. Em *B3LYP*, a segunda hiperpolarizabilidade média é da **NF – FE** é $33,86 \times 10^{-36} esu$ (isolada) e $37,21 \times 10^{-36} esu$ (envolvida), com um aumento de 9,89%. A respeito da **ABC** foram verificados os valores de $27,72 \times 10^{-36} esu$ (isolada) e $28,49 \times 10^{-36} esu$ (envolvida).

Ao analisar *CAM – B3LYP*, encontrou-se $25,98 \times 10^{-36} esu$ para a **NF – FE** isolada e $29,39 \times 10^{-36} esu$ para a envolvida, um aumento de 13,13%. Acerca da **ABC**, teve-se $23,34 \times 10^{-36} esu$ para a molécula isolada e $23,07 \times 10^{-36} esu$ para a molécula incorporada, uma diminuição de 1,15%. Por último, *BHandHLYP*, apresetou valores de $20,62 \times 10^{-36} esu$ para a **ABC** isolada e $21,24 \times 10^{-36} esu$ envolvida, notando um aumento de 3,01%; quanto a **NF – FE** tem-se, $23,84 \times 10^{-36} esu$ (isolada) e $26,9 \times 10^{-36} esu$ (envolvida), obtendo um aumento de 12,8%.

Comparando os resultados de (γ) via *WB97* da **NF – FE** (envolvida) com os obtidos por meio dos funcionais *B3LYP*, *CAM – B3LYP*, *M062X*, *BHandHLYP*, *M06HF*. Nesta ordem obteve-se as seguintes diferenças percentuais: 48,2%, 17%, 7,7%, 7,13% e 13,2%, respectivamente.

No que diz respeito aos resultados via *M06HF* da **ABC** (isolada), verificou-se os seguintes percentuais: *CAM – B3LYP*, chega-se ao percentual de 25,17%, *M062X*, com uma diferença de 20%. *BHandHLYP* teve uma diferença de 15,2%; *B3LYP* teve um percentual diferenciado de 54,58%, e, por fim, *WB97* com 6,5%.

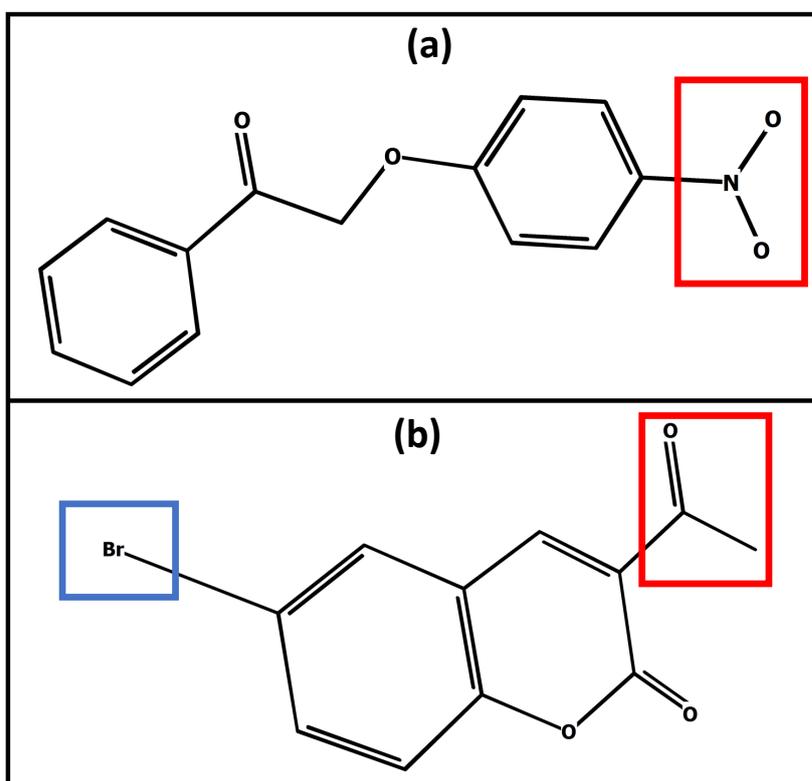
Os resultados, para as duas moléculas, demonstram um aumento na segunda hiperpolarizabilidade média (γ) para todos os funcionais. Esses aumentos devem-se aos efeitos de polarização do ambiente cristalino, que contribuem para um aumento de 16,2% (*WB97*) e 4% (*M06HF*), respectivamente, **NF – FE** e **ABC**. Além disso, a componente da segunda hiperpolarizabilidade, que tem maior contribuição para estes resultados são, γ_{yyyy} (**NF – FE**) e γ_{zzzz} (**ABC**).

Os resultados computacionais obtidos para a segunda hiperpolarizabilidade média, mostram valores diferentes de zero para esta propriedade, demonstrando um comportamento de terceira ordem microscópico. Além disso, devido ao fato da moléculas serem centrossimétrica, esta propriedade elétrica é o resultado de maior relevância, devido

ao fato de ser responsável pela mudança do índice de refração do meio, com a intensidade da luz incidente, envolvendo moléculas que podem interagir com campos elétricos intensos de forma “não-linear”.

A segunda hiperpolarizabilidade média da **NF – FE** e da **ABC** são, respectivamente 6 e 4 vezes maiores que o da Ureia ($4,16 \times 10^{-36} esu$). Assim, conclui-se, com base na magnitude da segunda hiperpolarizabilidade média, que tanto **NF – FE**, quanto a **ABC** são materiais promissores no âmbito da óptica não linear (*ONL*), para uma possível aplicação em dispositivos fotônicos. Estes resultados estão ligados ao *design* das moléculas, ou seja, com a presença de fortes grupos aceitadores (*A'*) como o NO_2 presente na molécula 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**), figura (3.9 a) e grupos doadores (*D'*) como o *Br* existente na Acetil-6-bromocumarina (**ABC**), figura (3.9 b).

Figura 3.9: Estrutura química da (a) 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**) e (b) Acetil – 6 – bromocumarina (**ABC**). As partes doadoras (*D'*) e aceitadoras (*A'*) estão marcadas em azul e vermelho, respectivamente.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Ao comparar a segunda hiperpolarizabilidade da **ABC** com a **NF – FE**, verifica-se uma diferença percentual de 15,2%. Este fato pode ser justificado, por NO_2 presente

na **NF – FE** ser um aceitador de elétrons muito forte. Segundo Ravindra et al. (2007) e D’silva et al. (2012), as propriedades *ONL* de cristais podem ser aumentadas mudando a arquitetura dos compostos para os tipos: doador-aceitador-doador ($D' - A' - D'$), aceitador-doador-aceitador ($A' - D' - A'$) e doador-aceitador-doador ($D' - A' - D'$). Nas moléculas do tipo $D' - A' - A'$ e $D' - A' - D'$ as propriedades não lineares crescem com o aumento da força de aceitar elétrons. Em compostos do tipo doador-aceitador-aceitador ($D' - A' - A'$), a transferência de cargas ocorre de uma extremidade a outra da molécula, assim o aumento das propriedades pode ser explicado com base na aceitação de elétrons dos grupos presentes na molécula.

3.4 EFEITOS DINÂMICOS

Nesta seção, vamos analisar os efeitos dinâmicos de um campo elétrico aplicado dependente do tempo. Para este cálculo, leva-se em conta as propriedades dinâmicas dos cristais em estudo. Usando o $WB97/6-311+G(d)$ para a 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**) e o $M06HF/6-311+G(d)$ para a Acetil-6-bromocumarina (**ABC**), calculou-se a segunda hiperpolarizabilidade $\gamma = (-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$, em que a primeira frequência entre parênteses diz respeito à radiação emitida, que por convenção é denotada pelo sinal negativo. As outras frequências (positivas) dizem respeito à radiação absorvida, com $\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$.

Na figura (3.10) para moléculas isoladas e envolvidas, Acetil-6-bromocumarina (**ABC**) e 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**), são apresentados os resultados da polarizabilidade linear média $\langle \alpha(-\omega, \omega) \rangle$ e segunda hiperpolarizabilidade média, $\langle \gamma(-\omega, \omega, 0, 0) \rangle$ e $\langle \gamma(-2\omega, \omega, \omega, 0) \rangle$, responsáveis pelo efeito kerr-dc e a geração do segundo harmônico (GSH-dc), respectivamente, em função da frequência do campo.

Nas figuras (3.10 a) e (3.10 b) pode-se observar que as relações de dispersões da polarizabilidade linear média $\langle \alpha(-\omega, \omega) \rangle$ para **NF – FE** e **ABC**, exibem uma curva suave com o aumento da frequência e o valor da polarizabilidade linear média para as moléculas envolvidas é maior do que para as moléculas isoladas, devido a polarização do ambiente cristalino. As dispersões da segunda hiperpolarizabilidade $\langle \gamma(-\omega, \omega, 0, 0) \rangle$, figuras (3.10 c) e (3.10 d) mostram curvas semelhantes a polarizabilidade linear figuras

(3.10 a) e (3.10 b).

Outro comportamento importante da relação de dispersão GSH-dc aparece na figura (3.10 e) para o composto **NF – FE**, Referentes às oscilações da segunda hiperpolarizabilidade dinâmica. Para $\omega > 0,07 \text{ ua}$ os resultados para a molécula isolada aumentam até atingir um valor máximo e depois diminuem para um valor mínimo. Este processo se repete até atingir $\omega = 0,1 \text{ ua}$, a maior frequência usada neste cálculo.

Um comportamento semelhante também é observado para a molécula envolvida, mas neste caso apenas um pico afiado é observado para frequências no intervalo $0,085 \text{ ua} \leq \omega \leq 0,1 \text{ ua}$. Esse aumento no valor de $\langle \gamma(-2\omega, \omega, \omega, 0) \rangle$ ocorre na faixa de frequência do visível, um indicativo que a estrutura cristalina da 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**) pode ser usada como dispositivo gerador de segundo harmônico.

Tabela 3.11: $WB97/6 - 311 + G(d)$ resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em 10^{-36} esu) no caso dinâmico para a **NF – FE**.

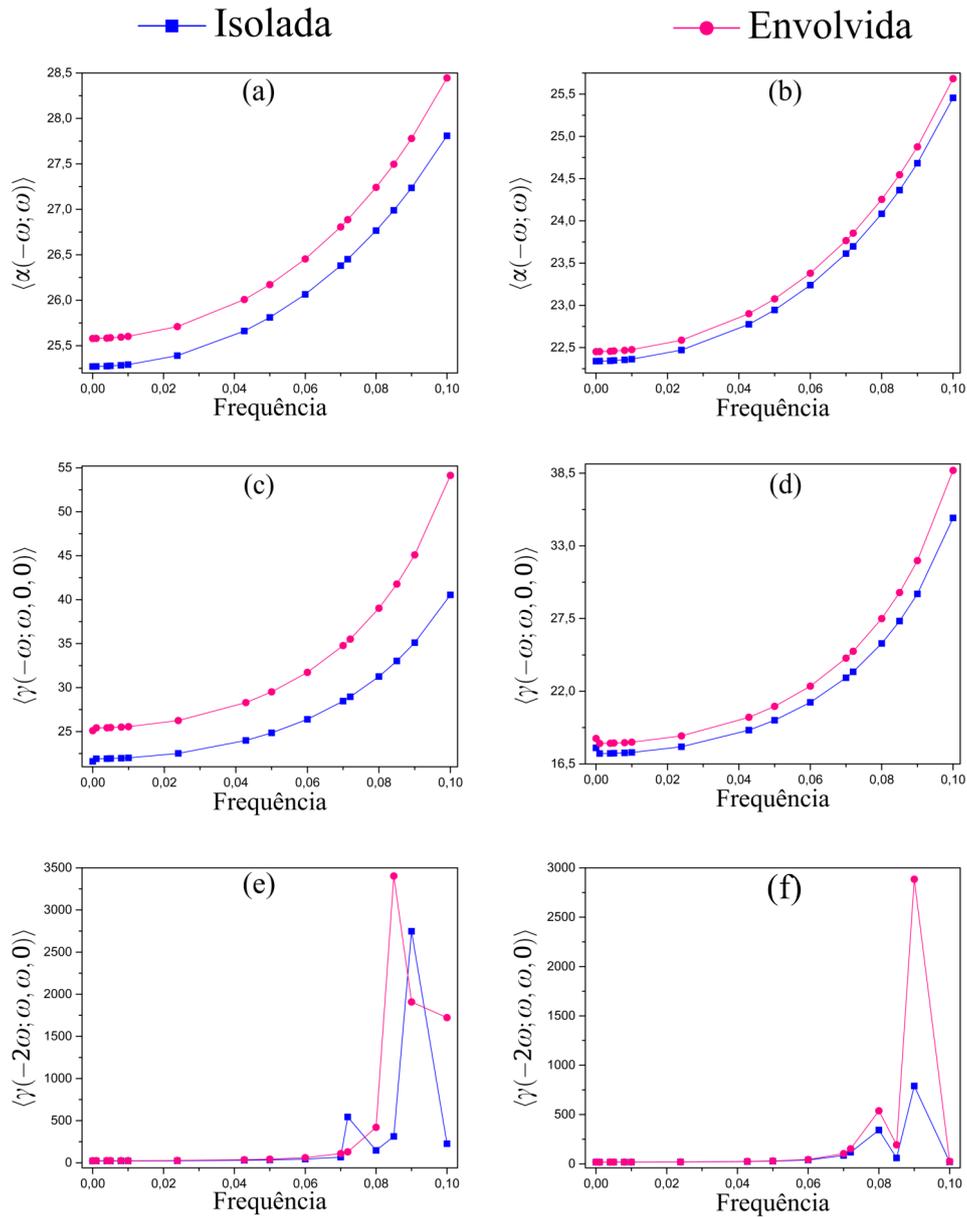
	$\langle \gamma(-\omega, \omega, 0, 0) \rangle$		$\langle \gamma(-2\omega, \omega, \omega, 0) \rangle$	
	$\omega = 0,0428 \text{ ua}$	$\omega = 0,1 \text{ ua}$	$\omega = 0,0428 \text{ ua}$	$\omega = 0,085 \text{ ua}$
Isolada	23,99	40,55	29,55	312,87
Cristal	28,30	54,13	36,46	3402,96

Os resultados teóricos para $\langle \gamma(-2\omega, \omega, \omega, 0) \rangle$ em função da frequência para **ABC** são demonstrados na figura (3.10 f). Os resultados para a segunda hiperpolarizabilidade média apresentam um aumento monotônico quando a frequência aumenta. No entanto, para a molécula envolvida, uma descontinuidade na relação de dispersão é observada para valores maiores que $0,08 \text{ ua}$, acima deste valor de frequência, o valor γ diminui. Este efeito pode indicar que a **ABC** tem uma frequência limitante para as suas propriedades ópticas não lineares (*ONL*) à medida que a frequência do campo externo aumenta.

Tabela 3.12: $M06HF/6 - 311 + G(d)$ resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em 10^{-36} esu) no caso dinâmico para a **ABC**.

	$\langle \gamma(-\omega, \omega, 0, 0) \rangle$		$\langle \gamma(-2\omega, \omega, \omega, 0) \rangle$	
	$\omega = 0,0428 \text{ ua}$	$\omega = 0,1 \text{ ua}$	$\omega = 0,0428 \text{ ua}$	$\omega = 0,09 \text{ ua}$
Isolada	19,06	35,12	24,03	789,19
Cristal	20,02	38,71	25,67	2884,81

Figura 3.10: Evolução dinâmica dos valores calculados da polarizabilidade linear média ($10^{-24}esu$) e segunda hiperpolarizabilidade média ($10^{-36}esu$) da **NF – FE** (a, c, e) e **ABC** (b, d, f) com os respectivos valores de frequências.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Destas forma fica evidente na Figura -3.10- o valor de $\langle \gamma(-2\omega, \omega, \omega, 0) \rangle$ torna-se maior quando a frequência da luz incidente ω ou a frequência de geração do segundo harmônico 2ω se aproxima da frequência de transição eletrônica² entre os níveis atômicos da estrutura (ROSSETO, 2002). Estes resultados são interessantes, pois, recentemente, Senthil et al. (2014), encontraram um valor para a segunda hiperpolarizabilidade estática, que foram respectivamente 3000% e 2200% menor que os valores encontrados nesta dissertação para a **NF – FE** tabela (3.11) e para **ABC** tabela (3.12). Senthil et al. (2014) utilizaram o cristal de stilbazolium ($\gamma = 0,07986 \times 10^{-36}$ esu). A partir da investigação, Senthil et al. (2014) concluíram que o cristal de stilbazolium é um candidato para as aplicações em dispositivos fotônicos.

3.5 GAP DE ENERGIA

A variável *Band – Gap* representa a diferença *HOMO – LUMO* e implica na reatividade da molécula. Assim, moléculas com grande diferença de *HOMO – LUMO* são mais estáveis e quimicamente mais duras (ARSHAD et al., 2015). Os resultados para o *Band – Gap*, via *M06HF/6 – 311 + G(d)*, para a molécula isolada da 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**), figura (3.11) e da molécula Acetil-6-bromocumarina (**ABC**), figura (3.12) também isolada podem ser observados na tabela (3.13). Ao analisar os resultados do *Band – Gap*, nota-se que a **NF – FE** possui um *Band – Gap* 14,82% maior que ao da **ABC** e essa diferença percentual é um indicativo que a **NF – FE** possui maior estabilidade. A energia *Band – Gap* entre o *HOMO* e *LUMO* via *DFT*, para diferentes funcionais, pode ser vista no apêndice (C) e nas figuras (C.1) à (C.10).

Além disso, verifica-se na tabela (3.13) que a **ABC** possui afinidade eletrônica maior que a **NF – FE**, e ambas as moléculas possuem afinidade eletrônica positiva, isso significa que energia é liberada quando um elétron se liga a um átomo (ATKINS; JONES, 2009). A **NF – FE** e a **ABC** possuem energia *HOMO* muito baixa, $-10,58$ eV (elétron-volt) e $-10,09$ eV (elétron-volt), respectivamente, o que também indica que ambas as moléculas não são boas doadoras de elétrons e possuem alto potencial de ionização. Mas, ambas as moléculas também possuem a alta energia *LUMO* em comparação com as já

²Consiste na passagem de um elétron de um orbital molecular no estado fundamental para um orbital não ocupado por absorção de um fóton.

relatadas na literatura (HOSSAIN et al., 2018), o que indica que a **NF – FE** e a **ABC** são os melhores aceitadores de elétrons e baixa afinidade eletrônica.

Outro fato relevante, é que as energias do *LUMO*, de ambas moléculas, são negativa, isso significa que as moléculas são eletrófilos³, mais reativas com moléculas que possuem eletropositividade maior. O potencial químico calculado associado a **NF – FE** ($C_{14}H_{11}NO_4$) é $-0,19 eV$, é o maior potencial químico considerando as duas moléculas. A tendência de escape de elétrons em uma possível reação química pode ser mais alta do que a **ABC** ($C_{11}H_7BrO_3$), porque esta possui o potencial químico menor do que a **NF – FE** (HOSSAIN et al., 2018), veja tabela (3.13).

Tabela 3.13: O *Band – Gap* ($M06HF/6 - 311 + G(d)$) entre os valores do *HOMO* e *LUMO* e parâmetros químicos para a **NF – FE** e a **ABC** em eV .

	<i>NF – FE</i>	<i>ABC</i>
Energia do <i>HOMO</i>	-10,58	-10,09
Energia do <i>LUMO</i>	-0,38	-1,25
Banda de Energia (<i>Band – Gap</i>)	10,15	8,86
Energia de Ionização (E_I)	10,54	10,09
Afinidade Eletrônica (A_E)	0,38	1,25
Dureza (η)	5,08	4,42
Potencial Químico (μ_{cp})	-0,19	-0,62

As figuras (3.11) e (3.12), respectivamente, ilustram o padrão de distribuição dos orbitais moleculares *HOMO* e *LUMO* da 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**) e da molécula Acetil-6-bromocumarina (**ABC**). A sobreposição de dois orbitais atômicos gera dois orbitais moleculares, o orbital molecular ligante, com uma energia inferior no que diz respeito aos orbitais atômicos que o originaram, e o orbital molecular antiligante, com energia maior em relação aos orbitais atômicos (ATKINS; JONES, 2009).

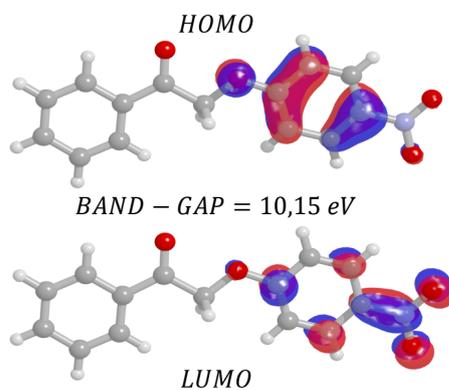
Ao analisar os padrões das superfícies dos orbitais de fronteira *HOMO* e *LUMO*, para as moléculas em estudo, é notável algumas regiões ligantes e antiligantes, e, a partir dessas regiões, é possível determinar o caráter geral dos orbitais moleculares.

Para a molécula **NF – FE**, figura (3.11), o orbital *HOMO* é do tipo⁴ π , apresentando *três* regiões ligantes e *duas* regiões antiligantes, portanto, o caráter geral do

³Espécies deficientes em elétrons, neutras ou carregadas positivamente com um orbital atômico vazio ou um orbital anti-ligante de baixa energia.

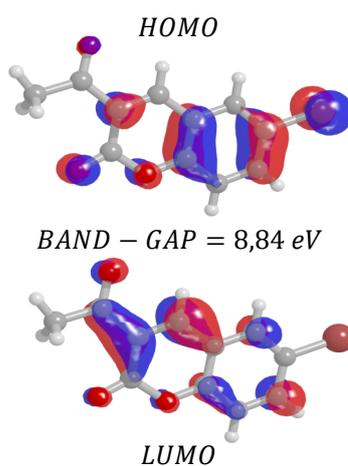
⁴Orbitais de tipo π , ao serem rotacionados em torno do eixo internuclear, há uma mudança de fase (mudança no sinal da função de onda).

Figura 3.11: O *HOMO* – *LUMO* da 2 – (4 – nitrofenoxi) – 1 – feniletanona (**NF-*FE***) via *DFT* utilizando o funcional *M06HF* com a função de base 6 – 311 + *G(d)* .



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 3.12: O *HOMO* – *LUMO* da Acetil – 6 – bromocumarina (**ABC**) via *DFT* utilizando o funcional *M06HF* com a função de base 6 – 311 + *G(d)* .



Fonte: Dados da Pesquisa.

HOMO é π -ligante; o *LUMO* apresenta simetria π^* , com *uma* região ligante e *quatro* regiões antiligantes, portanto, um caráter geral antiligante.

O orbital *HOMO* da molécula **ABC** possui simetria π , a figura (3.12) mostra para o *HOMO* *três* regiões ligantes e *duas* regiões antiligantes. Deste modo, conclui-se que o *HOMO* tem um caráter geral ligante. O *LUMO* é um orbital de simetria π^* , e apresenta *sete* regiões antiligantes e *quatro* ligantes, possuindo, deste modo, um caráter geral antiligante. Um elétron que ocupa um orbital molecular ligante tem uma maior possibilidade de ser encontrado na região internuclear. O elétron que ocupa um orbital molecular antiligante não colabora para a construção de uma ligação química.

4 CONCLUSÃO

No presente trabalho foram apresentados os resultados via *MP2* e *DFT* com os funcionais *B3LYP*, *CAM – B3LYP*, *M062X*, *M06HF*, *BHandHLYP* e *WB97* para os efeitos de polarização do ambiente cristalino, sobre as propriedades elétricas das moléculas: 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**) e Acetil-6-bromocumarina (**ABC**). Os efeitos foram incluídos através da abordagem de supermolécula. A partir dos resultados obtidos, para os dois compostos, Acetil-6-bromocumarina (**ABC**) e 2-(4-nitrofenoxi)-1-feniletanona (**NF – FE**), publicaram-se dois artigos (VAZ et al., 2016; CASTRO et al., 2016).

De acordo com as conclusões via *MP2* e *DFT*, observou-se que estes dois métodos de cálculo de estrutura eletrônica apresentaram a rápida convergência do momento dipolo (passo 5), que é a principal característica do processo iterativo de polarização eletrostática, resultados condizentes aos encontrados na literatura, mostrando que o processo iterativo de polarização, juntamente com a abordagem de supermolécula são eficientes. Ao testar os tamanhos / modelos de caixa ou volume molecular ($3 \times 3 \times 3$, $5 \times 5 \times 5$, $7 \times 7 \times 7$ e $9 \times 9 \times 9$), ficou notório que praticamente não influencia nos valores do momento de dipolo das moléculas, haja vista, que as diferenças percentuais observadas não alcançaram 0,5%, resultados condizentes com outros sistemas, trabalhados por Santos (2016).

Ao partir da premissa do processo iterativo de polarização, tomando como base a magnitude do momento de dipolo e considerando as moléculas envolvidas, foram observadas diferentes porcentagens na comparação entre *MP2* e *DFT*. Os funcionais *DFT* que mais se aproximaram do método *MP2* foram: o *WB97* apresentando uma diferença percentual de 4,51%, e *M06HF* com uma diferença percentual de 6,22%, nesta ordem, para **NF – FE** e **ABC**.

Referente a polarizabilidade linear média (α), fazendo a mesma análise, observou-se que os resultados, via *DFT* com funcional *CAM – B3LYP*, ficaram mais próximos dos resultados via *MP2*, com diferenças percentuais de apenas 0,38% e 0,04%, respectiva-

mente, para **NF – FE** e a **ABC**. Embora o *MP2* seja capaz de descrever as propriedades lineares e não lineares (Primeira Hiperpolarizabilidade), os resultados via *DFT* com os funcionais *WB97* e *M06HF*, desmonstram ser um método vantajoso, pois, possuem um custo computacional menor, e resultados próximos aos via *MP2*.

Para o cálculo da segunda hiperpolarizabilidade média (γ), a mesma metodologia empregada nas propriedades anteriores foi considerada. Entretanto não foi possível a comparação com o nível de teoria *MP2*. Dessa forma, os resultados foram apresentados via *DFT* com os funcionais *B3LYP*, *CAM – B3LYP*, *M062X*, *M06 – HF*, *BHandHLYP* e *WB97*. Os funcionais *WB97* e *M06HF*, nesta ordem, para **NF – FE** e **ABC**, para o momento de dipolo, foram os que mais se aproximaram do método *MP2*. Neste contexto, foram utilizados como base de comparação entre os demais. Para a segunda hiperpolarizabilidade média (γ) os funcionais *DFT* que mais se aproximaram do *WB97* (**NF – FE**) foi o *BHandHLYP* e o *M062X*, 13% e 7,7% respectivamente. Em relação a *ABC*, o funcional mais próximo do *M06HF* foi o *Wb97* com diferença percentual de 23,33%.

Para destacar um dos resultados interessantes que emergem desses cálculos, menciona-se o aumento da segunda hiperpolarizabilidade média $\langle \gamma(-2\omega, \omega, \omega, 0) \rangle$, na faixa de frequência $0,085 \text{ ua} \leq \omega \leq 0,1 \text{ ua}$ ($456 \text{ nm} \leq \lambda \leq 536 \text{ nm}$), em 13.452% para molécula **NF – FE** e 15.552% para molécula **ABC**, em comparação com o valor obtido no caso estático. Esses aumentos são ocasionados quando a frequência da luz incidente ω ou a de geração do segundo harmônico 2ω se alcança a frequência de transição eletrônica, entre os níveis atômicos das estruturas.

Os resultados de segunda hiperpolarizabilidade média indicam que ambas as moléculas, são materiais promissores à aplicações em óptica não linear. Portanto, utilizando as estratégias de *design*, tanto a **NF – FE** e quanto a **ABC**, podem ser tomadas como o ponto de partida para o desenvolvimento de materiais ideais a aplicações ópticas não lineares. A susceptibilidade depende dos substituintes tipo doador e aceitador, demonstrando a origem eletrônica da não linearidade. A presença de um grupo funcional doador (*Br*) na **ABC** e aceitador (*NO₂*) na **NF – FE**, aumenta a propriedade óptica não linear de segunda ordem ($\chi^{(3)}$), fato que é comprovado ao comparar as propriedades deste tipo de moléculas com outras, que não possuem forte grupos aceptadores ou doadores

(D'SILVA et al., 2012; RAVINDRA et al., 2007).

Além disso, também foi calculado as energias *HOMO – LUMO* o *Band – Gap* de cada composto, e os descritores de reatividade globais, como a energia de ionização, afinidade eletrônica, potencial químico, dureza química e macieza química. Dentre os fatores que influenciam as hiperpolarizabilidades estão a geometria da molécula e a existência ou não de torções na cadeia, o que diminuem a mobilidade dos elétrons π .

Como perspectiva futura, será dada atenção ao estudo das influências de diferentes meios solventes sobre as propriedades desses cristais. A interação de moléculas com o solvente pode mudar as propriedades das moléculas por exemplo, deslocamentos de bandas de absorção e geometria da molécula (TOMASI; CAMMI; MENNUCCI, 1999). As investigações sobre essas propriedades e esse tipo de material são vitais à aplicação da óptica moderna.

Referências Bibliográficas

- ALCÁCER, L. Introdução à química quântica computacional. *Lisboa: IST*, 2007.
- ALMEIDA, L. R. et al. Synthesis, structural characterization and computational study of a novel amino chalcone: a potential nonlinear optical material. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 41, n. 4, p. 1744–1754, 2017.
- ANDERSON, B. R. et al. *Nonlinear Optics*. [S.l.: s.n.], 2010.
- ARAÚJO, D. M. d. S. *Design de novos derivados da ftalocianina de zinco para emprego em óptica não-linear*. Dissertação (Mestrado), 2012.
- ARENDET, A. et al. Spectral dependence of nonlinear optical properties of symmetrical octatetraynes with p-substituted phenyl end-groups. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 20, p. 13680–13688, 2015.
- ARROIO, A. et al. Propriedades químico-quânticas empregadas em estudos das relações estrutura-atividade. *Química Nova*, Sociedade Brasileira de Química, v. 33, n. 3, p. 694–699, 2010.
- ARSHAD, M. N. et al. Synthesis, crystal structures and spectroscopic properties of triazine-based hydrazone derivatives; a comparative experimental-theoretical study. *Molecules*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 20, n. 4, p. 5851–5874, 2015.
- ATENCIO, D.; AZZI, A. Sistemas cristalinos: nomenclatura e convenções. *Terra e Didática*, v. 13, n. 3, p. 279–285, 2017.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. *Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. [S.l.]: Bookman Editora, 2009.
- BARATA, L. E. et al. Anti-leishmanial activity of neolignans from virola species and synthetic analogues. *Phytochemistry*, Elsevier, v. 55, n. 6, p. 589–595, 2000.
- BASEIA, B. et al. Effects of changing substituents on the non-linear optical properties of two coumarin derivatives. *Crystals*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 7, n. 6, p. 158, 2017.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. i. the effect of the exchange-only gradient correction. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 96, n. 3, p. 2155–2160, 1992.
- BERNINI, R. et al. A novel and efficient synthesis of highly oxidized lignans by a methyltrioxorhenium/hydrogen peroxide catalytic system. studies on their apoptogenic and antioxidant activity. *Bioorganic & medicinal chemistry*, Elsevier, v. 17, n. 15, p. 5676–5682, 2009.

- BHATNAGAR, A. et al. Synthesis and in vitro evaluation of antioxidant and anti-inflammatory activity of 3-[4, 5-dihydro-(5-substituted phenyl)-1h-pyrazol-3-yl]-2h-chromen-2-one derivatives. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, Springer, v. 46, n. 8, p. 482–487, 2012.
- BOUDRIOUA, A. Non-linear effects in integrated optics. *Photonic Waveguides: Theory and Applications*, Wiley Online Library, p. 125–186, 2009.
- BOYD, R. W. *Nonlinear optics*. [S.l.]: Academic press, 2003.
- BREDAS, J. L. et al. Third-order nonlinear optical response in organic materials: theoretical and experimental aspects. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 94, n. 1, p. 243–278, 1994.
- CAMARGO, A. J. Métodos de dinâmica molecular e estrutura eletrônica. 2016.
- CASTRO, A. N. et al. Theoretical study on the third-order nonlinear optical properties and structural characterization of 3-acetyl-6-bromocoumarin. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 653, p. 122–130, 2016.
- CASTRO, A. N. et al. Theoretical investigations of nonlinear optical properties of two crystalline acetamides structures including polarization effects of their environment. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, 2017.
- CHANG, R. *Química geral*. [S.l.]: AMGH Editora, 2009.
- CLARE, B. W. Frontier orbital energies in quantitative structure-activity relationships: A comparison of quantum chemical methods. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, Springer, v. 87, n. 6, p. 415–430, 1994.
- CRASTA, V. et al. Growth, characterization and crystal structure analysis of 1-(4-chlorophenyl)-3-(4-chlorophenyl)-2-propen-1-one. *Journal of Crystal Growth*, Elsevier, v. 275, n. 1, p. e329–e335, 2005.
- CULLITY, B. D. Elements of x-ray diffraction. 2001.
- DALINOT, C. et al. Spirobifluorene based small push-pull molecules for organic photovoltaic applications. *Dyes and Pigments*, Elsevier, v. 140, p. 62–69, 2017.
- D'SILVA, E. et al. New, high efficiency nonlinear optical chalcone co-crystal and structure–property relationship. *Crystal Growth & Design*, ACS Publications, v. 11, n. 12, p. 5362–5369, 2011.
- D'SILVA, E. et al. Study on third-order nonlinear optical properties of 4-methylsulfanyl chalcone derivatives using picosecond pulses. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 47, n. 11, p. 3552–3557, 2012.
- ESPINOSA, E. et al. Electron density study of a new non-linear optical material: L-arginine phosphate monohydrate (lap). comparison between x–x and x–(x+ n) refinements. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, International Union of Crystallography, v. 52, n. 3, p. 519–534, 1996.

- FLYTZANIS, C. 2 - theory of nonlinear optical susceptibilities. In: RABIN, H.; TANG, C. (Ed.). *Quantum Electronics: A Treatise*. Academic Press, 1975. p. 9 – 30. ISBN 978-0-12-574001-2. Disponível em: (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780125740012500083>).
- FONSECA, T. et al. A theoretical investigation of electric properties of l-arginine phosphate monohydrate including environment polarization effects. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 133, n. 14, p. 144103, 2010.
- FORESMAN, J.; FRISH, E. *Exploring chemistry*. [S.l.: s.n.], 1996.
- FRANKEN, e. P. et al. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, APS, v. 7, n. 4, p. 118, 1961.
- FRISCH, M. et al. *Gaussian 09, revision D. 01*. [S.l.]: Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- GE, Y. et al. Few-layer selenium-doped black phosphorus: synthesis, nonlinear optical properties and ultrafast photonics applications. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, 2017.
- GOUVEIA, E. J. T. d. A. *Mistura de ondas em meio Kerr e bi-estabilidade óptica em filmes*. Tese (Doutorado), 2016.
- GUAN, J. et al. All-electron local and gradient-corrected density-functional calculations of n dipole polarizabilities for $n= 1-6$. *Physical Review B*, APS, v. 52, n. 3, p. 2184, 1995.
- GUBLER, U. et al. Scaling law for second-order hyperpolarizability in poly (triacetylene) molecular wires. *Optics letters*, Optical Society of America, v. 24, n. 22, p. 1599–1601, 1999.
- GUILLAUME, M. et al. Theoretical investigation of the linear and second-order nonlinear susceptibilities of the 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide (pom) crystal. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 121, n. 15, p. 7390–7400, 2004.
- GUILLAUME, M. et al. Electrostatic interaction schemes for evaluating the polarizability of silicon clusters. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 130, n. 13, p. 134715, 2009.
- HANUSCH, A. L. et al. Genotoxicity and cytotoxicity evaluation of the neolignan analogue 2-(4-nitrophenoxy)-1-phenylethanone and its protective effect against dna damage. *PloS one*, Public Library of Science, v. 10, n. 11, p. e0142284, 2015.
- HITCHCOCK, P. B. *X-ray structure determination—A practical guide: by GH Stout and LH Jensen, Wiley-Interscience, Chichester, 1989, xv+ 453 pages, £ 35.50. ISBN 0-471-60711-8*. [S.l.]: Elsevier, 1990.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- HOSSAIN, M. A. et al. A dft method analysis for formation of hydrogen rich gas from acetic acid by steam reforming process. *Fuel*, Elsevier, v. 212, p. 49–60, 2018.

HUANG, X.-R. et al. Correct interpretation of diffraction properties of quartz crystals for x-ray optics applications. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 51, n. 1, 2018.

INAN, H. et al. Photonic crystals: emerging biosensors and their promise for point-of-care applications. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 2, p. 366–388, 2017.

INDIRA, J.; KARAT, P. P.; SAROJINI, B. Growth, characterization and nonlinear optical property of chalcone derivative. *Journal of crystal growth*, Elsevier, v. 242, n. 1, p. 209–214, 2002.

JAZBINSEK, M.; MUTTER, L.; GUNTER, P. Photonic applications with the organic nonlinear optical crystal dast. *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, IEEE, v. 14, n. 5, p. 1298–1311, 2008.

KANIS, D. R.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. quantum chemical aspects. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 94, n. 1, p. 195–242, 1994.

KERR, J. XI. a new relation between electricity and light: Dielectrified media birefringent. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Taylor & Francis, v. 50, n. 332, p. 337–348, 1875.

KLEINMAN, D. Nonlinear dielectric polarization in optical media. *Physical Review*, APS, v. 126, n. 6, p. 1977, 1962.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

KÓNYA, K.; VARGA, Z.; ANTUS, S. Antioxidant properties of 8. o. 4'-neolignans. *Phytomedicine*, Elsevier, v. 8, n. 6, p. 454–459, 2001.

KRISHNAN, R. et al. Birefringence, photo luminous, optical limiting and third order nonlinear optical properties of glycinium phosphite (glp) single crystal: A potential semi organic crystal for laser and photonics applications. *Materials Research*, SciELO Brasil, n. AHEAD, p. 0–0, 2018.

LEE, A. M.; COLWELL, S. M. The determination of hyperpolarizabilities using density functional theory with nonlocal functionals. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 101, n. 11, p. 9704–9709, 1994.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, APS, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.

LIM, S. Y.; LAW, C. S.; SANTOS, A. Surface modification of nanoporous anodic alumina photonic crystals for photocatalytic applications. In: INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICS AND PHOTONICS. *Nanophotonics Australasia 2017*. [S.l.], 2018. v. 10456, p. 1045658.

- MARENICH, A. V. et al. Charge model 5: an extension of hirshfeld population analysis for the accurate description of molecular interactions in gaseous and condensed phases. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 8, n. 2, p. 527–541, 2012.
- MEI, Y. et al. Numerical study on the partitioning of the molecular polarizability into fluctuating charge and induced atomic dipole contributions. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 119, n. 22, p. 5865–5882, 2015.
- MORAES, L. B. O. A. d. *Crescimento de cristais orgânicos e a avaliação de suas qualidades para aplicações em óptica não linear*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 1998.
- MURPHY, D. M. et al. Synthesis of icosahedral carboranes for second-harmonic generation. part 2. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 2, p. 139–148, 1993.
- ORTOLAN, A. O. *Apostila de práticas de química computacional*. Dissertação (B.S. thesis) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014.
- PARR, R. G. Density functional theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 34, n. 1, p. 631–656, 1983.
- PARR, R. G.; YANG, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, vol. 16 of International series of monographs on chemistry*. [S.l.]: Oxford University Press, New York, 1989.
- PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.
- PIOVESAN, E. *Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos e organometálicos*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2009.
- POCKELS, F. On the effect of an electrostatic field on the optical behaviour of piezoelectric crystals. *Abh. Gott*, v. 39, n. 1, 1894.
- POUMALE, H. M. P. et al. Coumarins and related compounds from the medicinal plants of africa. In: *Medicinal Plant Research in Africa*. [S.l.]: Elsevier, 2013. p. 261–300.
- PRASAD, A. A. et al. Optical, vibrational, nbo, first-order molecular hyperpolarizability and hirshfeld surface analysis of a nonlinear optical chalcone. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 140, p. 311–327, 2015.
- PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. et al. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. [S.l.]: Wiley New York etc., 1991. v. 1.
- PRASHANTH, J. et al. Molecular structure, vibrational analysis and first order hyperpolarizability of 4-methyl-3-nitrobenzoic acid using density functional theory. *Optics and Photonics Journal*, Scientific Research Publishing, v. 5, n. 03, p. 91, 2015.
- RAVINDRA, H. et al. Third order nonlinear optical properties and optical limiting in donor/acceptor substituted 4'-methoxy chalcone derivatives. *Applied Physics B*, Springer, v. 88, n. 1, p. 105–110, 2007.

RODRIGUES, R. F. et al. Solid state characterization and theoretical study of non-linear optical properties of a fluoro-n-acylhydrazide derivative. *PloS one*, Public Library of Science, v. 12, n. 4, p. e0175859, 2017.

ROSSETO, R. *Planejamento, síntese, caracterização e estudos da atividade de optica não-linear de clusters organometálicos*. Tese (Doutorado), 2002.

SANTOS, H. F. O conceito da modelagem molecular. *Cadernos temáticos de química nova na escola*. São Paulo, v. 4, p. 4–5, 2001.

SANTOS, O. et al. Polarization effects on the electric properties of urea and thiourea molecules in solid phase. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 143, n. 23, p. 234503, 2015.

SANTOS, O. L. d. *Estudo teórico de (hiper) polarizabilidades de cristais orgânicos*. Tese (Doutorado), 2016.

SENTHIL, K. et al. Investigation of synthesis, crystal structure and third-order nlo properties of a new stilbazolium derivative crystal: a promising material for nonlinear optical devices. *Rsc Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 99, p. 56112–56127, 2014.

SPACKMAN, M. A.; MUNSHI, P.; JAYATILAKA, D. The use of dipole lattice sums to estimate electric fields and dipole moment enhancement in molecular crystals. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 443, n. 1, p. 87–91, 2007.

ŠPIRTOVIĆ-HALILOVIĆ, S. et al. Dft study and microbiology of some coumarin-based compounds containing a chalcone moiety. Serbian Chemical Society, 2014.

SZUKALSKI, A. et al. Chemical structure versus second-order nonlinear optical response of the push–pull type pyrazoline-based chromophores. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 16, p. 9941–9947, 2017.

TAWADA, Y. et al. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 120, n. 18, p. 8425–8433, 2004.

TILLEY, R. *Cristalografia: cristais e estruturas cristalinas*. Tradução: Fábio RD de Andrade, v. 1, 2014.

TOMASI, J.; CAMMI, R.; MENNUCCI, B. Medium effects on the properties of chemical systems: An overview of recent formulations in the polarizable continuum model (pcm). *International journal of quantum chemistry*, Wiley Online Library, v. 75, n. 4-5, p. 783–803, 1999.

VALVERDE, C. et al. Effect of the crystalline environment on the third-order nonlinear optical properties of l-arginine phosphate monohydrate: a theoretical study. *Journal of molecular modeling*, Springer, v. 23, n. 4, p. 122, 2017.

VAZ, W. F. et al. Synthesis, characterization, and third-order nonlinear optical properties of a new neolignane analogue. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 82, p. 79215–79227, 2016.

VERBIEST, T. et al. Second-order nonlinear optical materials: recent advances in chromophore design. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 11, p. 2175–2189, 1997.

WELLER, M. O.; ROURKE, T. *INORGANIC CHEMISTRY 7E*. [S.l.]: OXFORD University Press, 2018.

YEH, C. *Applied photonics*. [S.l.]: Academic Press, 1994.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, Springer, v. 120, n. 1, p. 215–241, 2008.

A APÊNDICE

As Tabelas de A.1 à A.15 são referentes aos resultados obtidos em **DFT** para as propriedades elétricas da **NF – FE**. Os resultados do momento de dipolo estão nas Tabelas de A.1 à A.5; as Tabelas de A.6 à A.10, apresentam os resultados da polarizabilidade linear; e nas Tabelas de A.11 à A.15, estão os resultados da segunda hiperpolarizabilidade.

Os resultados das componentes e da resultante do momento de dipolo da **NF – FE** para os funcionais *B3LYP*, *CAM–B3LYP*, *M062X*, *BHandHLYP* e *M06HF*, estão nas Tabelas A.1, A.2, A.3, A.4 e A.5, respectivamente. Os resultados das componentes e a resultante da polarizabilidade linear da **NF – FE** estão nas Tabelas A.6, A.7, A.8, A.9 e A.10 para os funcionais *B3LYP*, *CAM – B3LYP*, *M062X*, *BHandHLYP* e *M06HF*, respectivamente.

Os resultados das componentes e da resultante da segunda hiperpolarizabilidade **NF – FE** para os funcionais densidade *B3LYP*, *CAM – B3LYP*, *M062X*, *BHandHLYP* e *M06HF*, estão nas Tabelas A.11, A.12, A.13, A.14 e A.15, respectivamente.

Tabela A.1: *B3LYP/6 – 311 + G(d)* resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a NF-FE

	0	1	2	3	4	5	6	7
μ_x	-1,04	-1,04	-1,11	-0,98	-1,11	-1,11	-1,11	-1,11
μ_y	-8,20	-9,59	-9,92	-9,73	-10,02	-10,02	-10,03	-10,03
μ_z	0,54	0,47	0,42	0,23	0,39	0,39	0,39	0,39
μ	8,28	9,66	9,99	9,78	10,09	10,09	10,10	10,10

Tabela A.2: *CAM – B3LYP/6 – 311 + G(d)* resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a NF-FE.

	0	1	2	3	4	5	6	7
μ_x	-0,94	-0,92	-0,98	-0,98	-0,98	-0,98	-0,98	-0,98
μ_y	-8,02	-9,35	-9,65	-9,73	-9,75	-9,76	-9,76	-9,76
μ_z	0,41	0,31	0,26	0,23	0,22	0,22	0,22	0,22
μ	8,09	9,40	9,71	9,78	9,80	9,81	9,81	9,81

Tabela A.3: $M062X/6 - 311 + G(d)$ resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a NF-FE.

	0	1	2	3	4	5	6	7
μ_x	-0,96	-0,93	-0,99	-0,99	-0,99	-0,99	-0,99	-0,99
μ_y	-7,93	-9,23	-9,53	-9,60	-9,62	-9,63	-9,63	-9,63
μ_z	0,45	0,34	0,29	0,26	0,26	0,25	0,25	0,25
μ	8,00	9,28	9,58	9,66	9,67	9,68	9,68	9,68

Tabela A.4: $M06HF/6 - 311 + G(d)$ resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a NF-FE.

	0	1	2	3	4	5	6	7
μ_x	-0,88	-0,83	-0,88	-0,88	-0,88	-0,88	-0,88	-0,88
μ_y	-8,08	-9,30	-9,58	-9,65	-9,67	-9,68	-9,68	-9,68
μ_z	0,31	0,18	0,12	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08
μ	8,13	9,34	9,62	9,69	9,71	9,72	9,72	9,72

Tabela A.5: $BHandHLYP/6 - 311 + G(d)$ resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a NF-FE.

	0	1	2	3	4	5	6	7
μ_x	-0,95	-0,93	-0,99	-0,99	-0,99	-0,99	-0,99	-0,99
μ_y	-8,19	-9,49	-9,79	-9,87	-9,89	-9,89	-9,89	-9,89
μ_z	0,40	0,30	0,25	0,22	0,22	0,21	0,21	0,21
μ	8,26	9,54	9,85	9,92	9,94	9,94	9,95	9,95

Tabela A.6: $B3LYP/6 - 311 + G(d)$ resultados para a porarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a NF-FE.

	0	1	2	3	4	5	6	7
α_{xx}	17,64	17,86	17,86	17,52	17,88	17,88	17,88	17,88
α_{xy}	4,53	4,80	4,88	4,36	4,90	4,90	4,90	4,90
α_{yy}	37,95	38,54	38,73	36,93	38,78	38,78	38,78	38,78
α_{xz}	-6,36	-6,50	-6,56	-6,27	-6,58	-6,58	-6,58	-6,58
α_{yz}	-3,64	-3,98	-4,09	-3,46	-4,12	-4,12	-4,12	-4,12
α_{zz}	24,24	24,45	24,50	24,00	24,52	24,52	24,52	24,52
$\langle \alpha \rangle$	26,61	26,93	27,03	26,15	27,06	27,06	27,06	27,06

Tabela A.7: *CAM – B3LYP/6 – 311 + G(d)* resultados para a porarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a NF-FE.

	0	1	2	3	4	5	6	7
α_{xx}	17,32	17,47	17,51	17,52	17,52	17,53	17,53	17,53
α_{xy}	4,06	4,28	4,34	4,36	4,36	4,36	4,36	4,36
α_{yy}	36,26	36,73	36,89	36,93	36,94	36,94	36,94	36,94
α_{xz}	-6,09	-6,20	-6,25	-6,27	-6,27	-6,27	-6,27	-6,27
α_{yz}	-3,07	-3,35	-3,44	-3,46	-3,46	-3,47	-3,47	-3,47
α_{zz}	23,77	23,95	23,99	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00
$\langle\alpha\rangle$	26,05	26,06	26,13	26,15	26,16	26,16	26,16	26,16

Tabela A.8: *M062X/6–311+G(d)* resultados para a porarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a NF-FE.

	0	1	2	3	4	5	6	7
α_{xx}	17,09	17,21	17,25	17,26	17,26	17,26	17,26	17,26
α_{xy}	3,95	4,14	4,20	4,21	4,22	4,22	4,22	4,22
α_{yy}	35,79	36,20	36,34	36,38	36,38	36,39	36,39	36,39
α_{xz}	-6,03	-6,13	-6,17	-6,18	-6,18	-6,18	-6,18	-6,18
α_{yz}	-2,94	-3,19	-3,27	-3,29	-3,29	-3,29	-3,29	-3,29
α_{zz}	23,52	23,67	23,70	23,71	23,71	23,71	23,71	23,71
$\langle\alpha\rangle$	25,47	25,69	25,76	25,79	25,79	25,79	25,79	25,79

Tabela A.9: *M06HF/6 – 311 + G(d)* resultados para a porarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a NF-FE.

	0	1	2	3	4	5	6	7
α_{xx}	16,98	17,07	17,11	17,11	17,11	17,11	17,11	17,11
α_{xy}	3,45	3,58	3,62	3,63	3,64	3,64	3,64	3,64
α_{yy}	34,48	34,76	34,87	34,89	34,90	34,90	34,90	34,90
α_{xz}	-5,74	-5,80	-5,84	-5,84	-5,85	-5,85	-5,85	-5,85
α_{yz}	-2,32	-2,49	-2,55	-2,56	-2,57	-2,57	-2,57	-2,57
α_{zz}	23,27	23,38	23,40	23,40	23,40	23,40	23,40	23,40
$\langle\alpha\rangle$	24,91	25,07	25,12	25,14	25,14	25,14	25,14	25,14

Tabela A.10: *BHandHLYP/6-311+G(d)* resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a NF-FE.

	0	1	2	3	4	5	6	7
α_{xx}	17,12	17,25	17,29	17,30	17,30	17,30	17,30	17,30
α_{xy}	3,88	4,09	4,14	4,16	4,16	4,16	4,16	4,16
α_{yy}	35,55	35,98	36,13	36,16	36,17	36,17	36,17	36,17
α_{xz}	-5,93	-6,03	-6,07	-6,08	-6,08	-6,08	-6,08	-6,08
α_{yz}	-2,87	-3,13	-3,22	-3,23	-3,24	-3,24	-6,08	-6,08
α_{zz}	23,43	23,59	23,62	23,63	23,63	23,63	-6,08	-6,08
$\langle\alpha\rangle$	25,37	23,61	25,68	25,70	25,70	25,70	25,70	25,70

Tabela A.11: *B3LYP/6-311+G(d)* resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a NF-FE.

	0	1	2	3	4	5	6	7
γ_{xxxx}	12,25	12,68	12,87	11,42	12,92	12,92	12,92	12,92
γ_{yyyy}	76,39	82,74	84,50	62,20	85,02	85,04	85,05	85,05
γ_{zzzz}	13,57	14,28	14,37	12,30	14,41	14,41	14,41	14,41
γ_{xxyy}	12,41	13,37	13,60	11,25	13,67	13,67	13,67	13,67
γ_{yyzz}	16,12	17,44	17,80	14,56	17,91	17,91	17,91	17,91
γ_{xxzz}	5,02	5,21	5,24	4,57	5,25	5,25	5,25	5,25
$\langle\gamma\rangle$	33,86	36,35	37,01	29,34	37,20	37,21	37,21	37,21

Tabela A.12: *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a NF-FE.

	0	1	2	3	4	5	6	7
γ_{xxxx}	10,77	11,21	11,38	11,42	11,42	11,43	11,43	11,43
γ_{yyyy}	54,72	60,37	61,88	62,20	62,29	62,31	62,32	62,32
γ_{zzzz}	11,39	12,16	12,27	12,30	12,31	12,31	12,31	12,31
γ_{xxyy}	9,83	10,92	11,19	11,25	11,27	11,27	11,27	11,27
γ_{xxzz}	12,46	14,03	14,46	14,56	14,59	14,60	14,60	14,60
γ_{yyzz}	4,23	4,50	4,56	4,57	4,58	4,58	4,58	4,58
$\langle\gamma\rangle$	25,98	28,53	29,19	29,34	29,38	29,39	29,39	29,39

Tabela A.13: $M062X/6 - 311 + G(d)$ resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a NF-FE.

	0	1	2	3	4	5	6	7
γ_{xxxx}	9,62	9,93	10,07	10,10	10,11	10,11	10,11	10,11
γ_{yyyy}	51,20	56,57	58,07	58,40	58,49	58,51	58,51	58,51
γ_{zzzz}	10,15	10,77	10,86	10,89	10,90	10,90	10,90	10,90
γ_{xxyy}	8,94	9,95	10,22	10,29	10,30	10,31	10,31	10,31
γ_{xxzz}	11,38	12,87	13,30	13,40	13,43	13,44	13,44	13,44
γ_{yyzz}	3,78	4,02	4,08	4,09	4,10	4,10	4,10	4,10
$\langle \gamma \rangle$	23,83	26,19	26,84	26,99	27,03	27,04	27,04	27,04

Tabela A.14: $M06HF/6 - 311 + G(d)$ resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a NF-FE.

	0	1	2	3	4	5	6	7
γ_{xxxx}	8,96	9,25	9,38	9,41	9,41	9,41	9,41	9,41
γ_{yyyy}	38,00	42,60	43,96	44,24	44,33	44,35	44,35	44,35
γ_{zzzz}	8,95	9,55	9,63	9,65	9,66	9,66	9,66	9,66
γ_{xxyy}	7,27	8,21	8,47	8,54	8,55	8,56	8,56	8,56
γ_{xxzz}	8,77	10,17	10,58	10,68	10,71	10,72	10,72	10,72
γ_{yyzz}	3,20	3,42	3,48	3,49	3,50	3,50	3,50	3,50
$\langle \gamma \rangle$	18,88	21,00	21,61	21,75	21,78	21,79	21,79	21,79

Tabela A.15: $BHandHLYP/6 - 311 + G(d)$ resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a NF-FE.

	0	1	2	3	4	5	6	7
γ_{xxxx}	10,54	10,92	11,08	11,11	11,12	11,12	11,12	11,12
γ_{yyyy}	49,43	54,43	55,79	56,09	56,17	56,19	56,19	56,19
γ_{zzzz}	10,62	11,35	11,44	11,46	11,47	11,47	11,47	11,47
γ_{xxyy}	9,11	10,10	10,35	10,41	10,42	10,43	10,43	10,43
γ_{xxzz}	11,28	12,69	13,08	13,17	13,20	13,20	13,21	13,21
γ_{yyzz}	3,91	4,15	4,20	4,21	4,22	4,22	4,22	4,22
$\langle \gamma \rangle$	23,84	26,11	26,71	26,85	26,89	26,89	26,90	26,90

B APÊNDICE

As Tabelas de B.1 à B.15 são referentes aos resultados obtidos em *DFT* para as propriedades elétricas da **ABC**. Os resultados do momento de dipolo estão nas Tabelas de B.1 à B.5; as Tabelas de B.6 à B.10, apresentam os resultados da polarizabilidade linear; e nas Tabelas de B.11 à B.15, estão os resultados da segunda hiperpolarizabilidade.

Os resultados das componentes e da resultante do momento de dipolo da **ABC** para os funcionais *B3LYP*, *CAM – B3LYP*, *M062X*, *BHandHLYP* e *WB97*, estão nas Tabelas B.1, B.2, B.3, B.4 e B.5, respectivamente.

Os resultados das componentes e a resultante da polarizabilidade linear da **ABC** estão nas Tabelas B.6, B.7, B.8, B.9 e B.10 para os funcionais *B3LYP*, *CAM – B3LYP*, *M062X*, *BHandHLYP* e *WB97*, respectivamente.

Os resultados das componentes e da resultante da segunda hiperpolarizabilidade **ABC** para os funcionais densidade *B3LYP*, *CAM – B3LYP*, *M062X*, *BHandHLYP* e *M06HF*, estão nas Tabelas B.11, B.12, B.13, B.14 e B.15, respectivamente.

Tabela B.1: *B3LYP/6 – 311 + G(d)* resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a *ABC*.

	0	1	2	3	4	5	6	7
μ_x	-0,31	-0,49	-0,48	-0,48	-0,48	-0,48	-0,48	-0,48
μ_y	-0,96	-1,74	-1,53	-1,67	-1,60	-1,64	-1,62	-1,62
μ_z	2,72	4,11	4,23	4,36	4,33	4,36	4,34	4,34
μ	2,90	4,49	4,52	4,69	4,64	4,68	4,66	4,66

Tabela B.2: *CAM – B3LYP/6 – 311 + G(d)* resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a *ABC*.

	0	1	2	3	4	5	6	7
μ_x	-0,30	-0,46	-0,45	-0,46	-0,45	-0,45	-0,45	-0,45
μ_y	-0,91	-1,66	-1,45	-1,59	-1,52	-1,56	-1,54	-1,54
μ_z	2,65	3,97	4,09	4,22	4,19	4,21	4,20	4,21
μ	2,82	4,33	4,36	4,53	4,48	4,53	4,50	4,50

Tabela B.3: $M062X/6 - 311 + G(d)$ resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a ABC .

	0	1	2	3	4	5	6	7
μ_x	-0,28	-0,45	-0,44	-0,44	-0,44	-0,44	-0,44	-0,44
μ_y	-0,86	-1,60	-1,40	-1,53	-1,46	-1,50	-1,48	-1,49
μ_z	2,46	3,77	3,88	4,01	3,98	4,01	3,99	3,99
μ	2,62	4,12	4,15	4,31	4,26	4,30	4,28	4,28

Tabela B.4: $BHandHLYP/6 - 311 + G(d)$ resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a ABC .

	0	1	2	3	4	5	6	7
μ_x	-0,30	-0,46	-0,45	-0,46	-0,45	-0,45	-0,45	-0,45
μ_y	-0,93	-1,67	-1,47	-1,60	-1,53	-1,57	-1,55	-1,56
μ_z	2,78	4,08	4,19	4,31	4,28	4,31	4,30	4,30
μ	2,94	4,43	4,46	4,62	4,57	4,61	4,59	4,59

Tabela B.5: $WB97/6 - 311 + G(d)$ resultados para as componentes do momento de Dipolo (em D) em função do proceso iterativo para a ABC .

	0	1	2	3	4	5	6	7
μ_x	-0,30	-0,45	-0,44	-0,45	-0,44	-0,44	-0,44	-0,44
μ_y	-0,88	-1,60	-1,40	-1,53	-1,47	-1,50	-1,48	-1,48
μ_z	2,50	3,77	3,89	4,01	3,98	4,01	4,00	4,00
μ	2,66	4,23	4,16	4,32	4,27	4,30	4,29	4,29

Tabela B.6: $B3LYP/6 - 311 + G(d)$ resultados para a porarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a ABC .

	0	1	2	3	4	5	6	7
α_{xx}	14,77	14,96	14,96	14,96	14,96	14,96	14,96	14,96
α_{xy}	4,32	4,43	4,44	4,45	4,45	4,45	4,45	4,45
α_{yy}	18,89	18,99	18,98	18,99	18,99	18,99	18,99	18,99
α_{xz}	1,44	1,36	1,37	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36
α_{yz}	-3,43	-3,58	-3,59	-3,61	-3,61	-3,61	-3,61	-3,61
α_{zz}	37,98	38,12	38,11	38,14	38,13	38,13	38,14	38,14
$\langle \alpha \rangle$	23,88	24,01	24,01	24,03	24,03	24,03	24,03	24,03

Tabela B.7: *CAM – B3LYP/6 – 311 + G(d)* resultados para a porarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a *ABC*.

	0	1	2	3	4	5	6	7
α_{xx}	14,55	14,69	14,72	14,73	14,73	14,73	14,73	14,73
α_{xy}	4,14	4,24	4,25	4,26	4,25	4,26	4,26	4,26
α_{yy}	18,43	18,51	18,50	18,51	18,51	18,51	18,51	18,51
α_{xz}	1,51	1,44	1,45	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44
α_{yz}	-3,01	-3,15	-3,16	-3,17	-3,17	-3,18	-3,17	-3,17
α_{zz}	36,37	36,49	36,48	36,50	36,50	36,50	36,50	36,50
$\langle\alpha\rangle$	23,11	23,23	23,24	23,25	23,25	23,25	23,25	23,25

Tabela B.8: *M062X/6–311+G(d)* resultados para a porarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a *ABC*.

	0	1	2	3	4	5	6	7
α_{xx}	14,41	14,54	14,56	14,56	14,57	14,57	14,57	14,57
α_{xy}	4,10	4,18	4,19	4,20	4,20	4,20	4,20	4,20
α_{yy}	18,25	18,32	18,31	18,32	18,32	18,32	18,32	18,32
α_{xz}	1,53	1,46	1,46	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
α_{yz}	-2,97	-3,11	-3,12	-3,14	-3,13	-3,14	-3,13	-3,13
α_{zz}	36,18	36,31	36,30	36,32	36,31	36,32	36,31	36,31
$\langle\alpha\rangle$	22,94	23,05	23,06	23,07	23,07	23,07	23,07	23,07

Tabela B.9: *BHandHLYP/6 – 311 + G(d)* resultados para a porarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a *ABC*.

	0	1	2	3	4	5	6	7
α_{xx}	14,33	14,45	14,48	14,48	14,48	14,48	14,48	14,48
α_{xy}	4,04	4,12	4,13	4,14	4,14	4,14	4,14	4,14
α_{yy}	18,12	18,18	18,17	18,18	18,18	18,19	18,18	18,18
α_{xz}	1,49	1,41	1,42	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
α_{yz}	-2,95	-3,08	-3,08	-3,10	-3,10	-3,10	-3,10	-3,10
α_{zz}	35,77	35,85	35,83	35,85	35,84	35,85	35,84	35,85
$\langle\alpha\rangle$	22,74	22,83	22,82	22,84	22,83	22,84	22,83	22,83

Tabela B.10: $WB97/6-311+G(d)$ resultados para a porarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$) em função do número de iterações para a ABC .

	0	1	2	3	4	5	6	7
α_{xx}	14,44	14,58	14,61	14,61	14,61	14,61	14,61	14,61
α_{xy}	4,00	4,09	4,10	4,10	4,10	4,10	4,10	4,10
α_{yy}	18,13	18,20	18,19	18,20	18,20	18,20	18,20	18,20
α_{xz}	1,57	1,51	1,51	1,50	1,51	1,50	1,51	1,50
α_{yz}	-2,70	-2,84	-2,84	-2,86	-2,86	-2,86	-2,86	-2,86
α_{zz}	35,27	35,36	35,36	35,38	35,38	35,38	35,38	35,38
$\langle\alpha\rangle$	22,62	22,72	22,72	22,73	22,73	22,73	22,73	22,73

Tabela B.11: $B3LYP/6-311+G(d)$ resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a ABC .

	0	1	2	3	4	5	6	7
γ_{xxxx}	8,46	9,11	9,34	9,32	9,34	9,33	9,34	9,34
γ_{yyyy}	12,86	13,34	13,20	13,25	13,22	13,24	13,23	13,23
γ_{zzzz}	63,14	63,14	63,18	63,29	63,29	63,28	63,29	63,29
γ_{xxyy}	3,76	3,93	3,98	3,99	3,99	3,99	3,99	3,99
γ_{yyzz}	15,85	16,24	16,30	16,38	16,36	16,38	16,37	16,37
γ_{xxzz}	7,45	7,80	7,95	7,92	7,95	7,93	7,94	7,94
$\langle\gamma\rangle$	27,72	28,30	28,43	28,48	28,49	28,49	28,49	28,49

Tabela B.12: $CAM-B3LYP/6-311+G(d)$ resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a ABC .

	0	1	2	3	4	5	6	7
γ_{xxxx}	7,38	7,93	8,12	8,11	8,12	8,12	8,12	8,12
γ_{yyyy}	10,87	11,35	11,23	11,28	11,26	11,27	11,27	11,27
γ_{zzzz}	48,41	48,17	48,21	48,23	48,25	48,23	48,24	48,24
γ_{xxyy}	3,21	3,37	3,40	3,41	3,41	3,41	3,41	3,41
γ_{xxzz}	13,20	13,77	13,81	13,90	13,88	13,89	13,89	13,89
γ_{yyzz}	6,11	6,44	6,55	6,54	6,56	6,55	6,55	6,55
$\langle\gamma\rangle$	23,34	22,92	23,02	23,06	23,07	23,06	23,07	23,07

Tabela B.13: $M062X/6 - 311 + G(d)$ resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a ABC .

	0	1	2	3	4	5	6	7
γ_{xxxx}	6,73	7,16	7,32	7,30	7,32	7,31	7,32	7,32
γ_{yyyy}	9,98	10,42	10,30	10,35	10,33	10,34	10,34	10,34
γ_{zzzz}	47,70	47,65	47,60	47,69	47,67	47,68	47,68	47,68
γ_{xxyy}	2,91	3,05	3,07	3,08	3,08	3,08	3,08	3,08
γ_{xxzz}	12,75	13,35	13,36	13,46	13,43	13,45	13,44	13,45
γ_{yyzz}	5,72	6,02	6,11	6,10	6,12	6,11	6,12	6,11
$\langle\gamma\rangle$	21,43	22,01	22,06	22,13	22,12	22,12	22,12	22,12

Tabela B.14: $BHandHLYP/6 - 311 + G(d)$ resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a ABC .

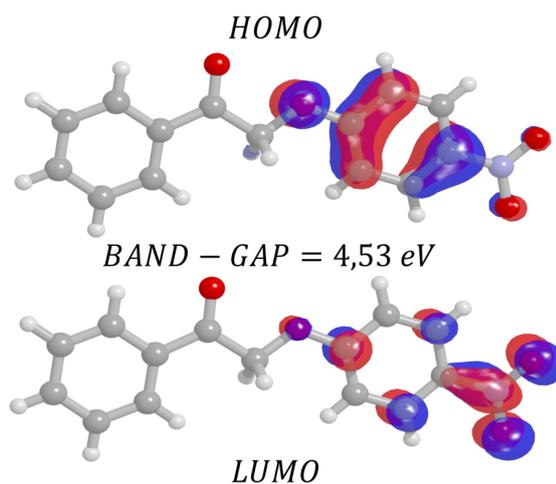
	0	1	2	3	4	5	6	7
γ_{xxxx}	6,93	7,39	7,57	7,55	7,57	7,56	7,57	7,56
γ_{yyyy}	10,02	10,41	10,27	10,32	10,29	10,30	10,30	10,30
γ_{zzzz}	43,76	43,71	43,76	43,78	43,80	43,79	43,80	43,79
γ_{xxyy}	2,89	3,01	3,03	3,04	3,04	3,04	3,04	3,04
γ_{xxzz}	12,62	13,11	13,12	13,21	13,18	13,20	13,19	13,19
γ_{yyzz}	5,68	5,94	6,03	6,02	6,04	6,03	6,04	6,03
$\langle\gamma\rangle$	20,62	21,12	21,29	21,24	21,24	21,24	21,24	21,24

Tabela B.15: $WB97/6 - 311 + G(d)$ resultados para a segunda hiperpolarizabilidade linear (em $10^{-36}esu$) no caso estático em função do número de iterações para a ABC .

	0	1	2	3	4	5	6	7
γ_{xxxx}	6,55	7,02	7,19	7,17	7,19	7,18	7,19	7,18
γ_{yyyy}	9,26	9,66	9,58	9,63	9,61	9,62	9,61	9,62
γ_{zzzz}	39,95	40,02	39,99	40,06	40,04	40,05	40,05	40,05
γ_{xxyy}	2,83	2,98	3,00	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01
γ_{xxzz}	11,33	12,01	12,04	12,14	12,11	12,13	12,12	12,13
γ_{yyzz}	5,11	5,42	5,50	5,50	5,51	5,50	5,51	5,50
$\langle\gamma\rangle$	18,86	19,51	19,57	19,63	19,62	19,63	19,63	19,63

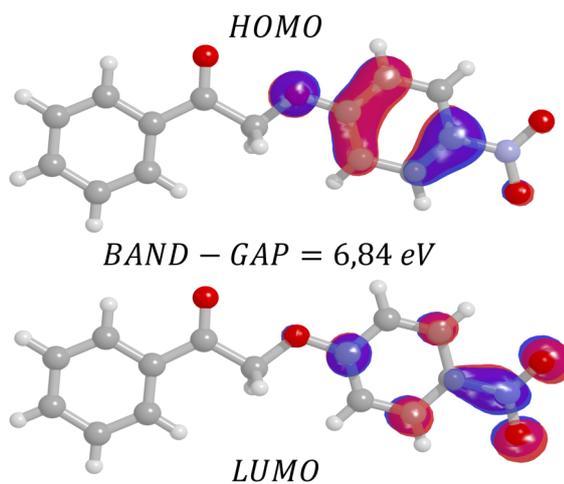
C APÊNDICE

Figura C.1: O *HOMO* – *LUMO* da 2 – (4 – nitrofenoxi) – 1 – feniletanona (**NF-FE**) via *DFT* utilizando o funcional *B3LYP* com a função de base 6 – 311 + *G(d)* .



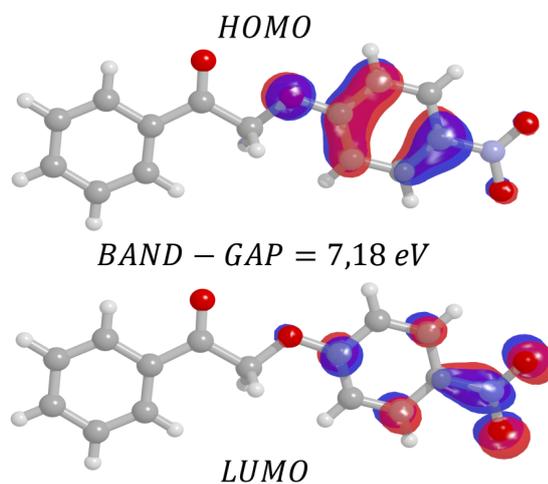
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura C.2: O *HOMO* – *LUMO* da 2 – (4 – nitrofenoxi) – 1 – feniletanona (**NF-FE**) via *DFT* utilizando o funcional *BHandHLYP* com a função de base 6 – 311 + *G(d)* .



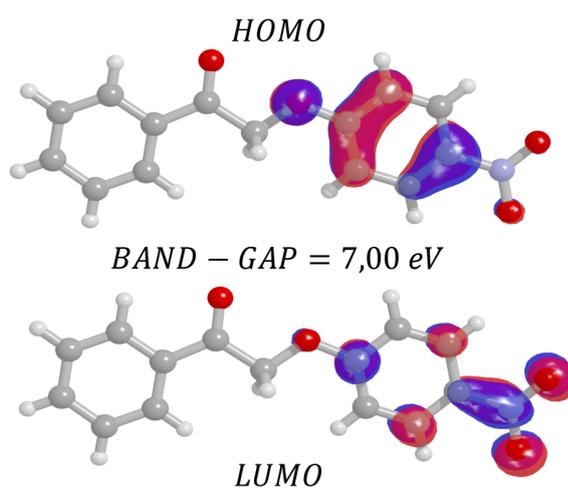
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura C.3: O *HOMO* – *LUMO* da 2 – (4 – nitrofenoxi) – 1 – feniletanona (**NF-FE**) via *DFT* utilizando o funcional *CAM – B3LYP* com a função de base 6 – 311 + *G(d)* .



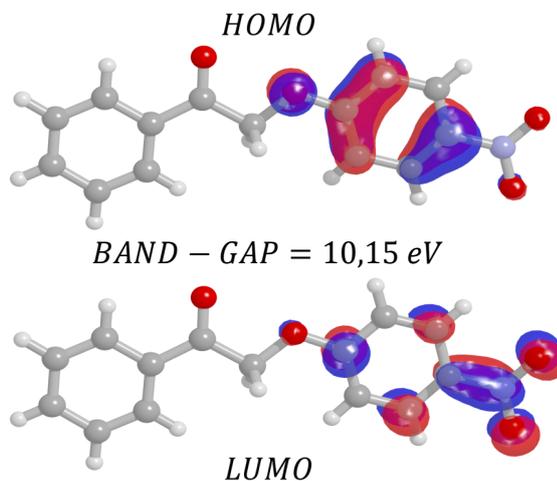
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura C.4: O *HOMO* – *LUMO* da 2 – (4 – nitrofenoxi) – 1 – feniletanona (**NF-FE**) via *DFT* utilizando o funcional *M06 – 2X* com a função de base 6 – 311 + *G(d)* .



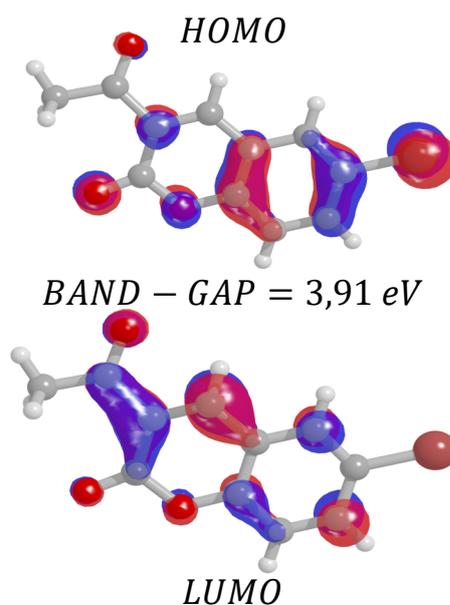
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura C.5: O *HOMO* – *LUMO* da 2 – (4 – nitrofenoxi) – 1 – feniletanona (**NF-FE**) via *DFT* utilizando o funcional *WB97* com a função de base $6 - 311 + G(d)$.



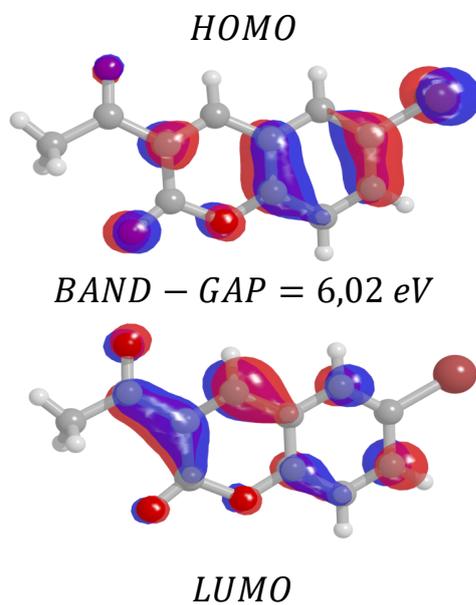
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura C.6: O *HOMO* – *LUMO* da Acetil – 6 – bromocumarina (**ABC**) via *DFT* utilizando o funcional *B3LYP* com a função de base $6 - 311 + G(d)$.



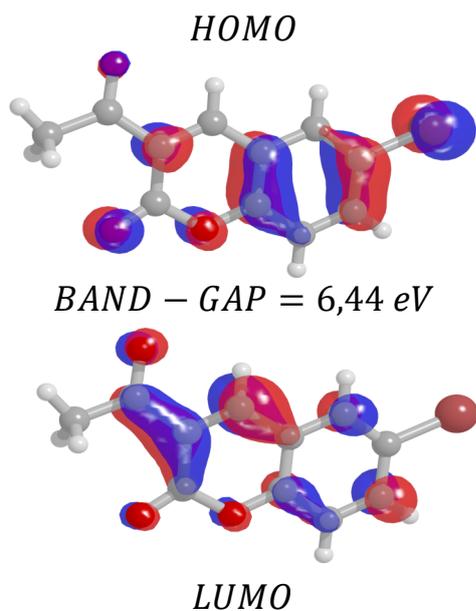
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura C.7: O *HOMO* – *LUMO* da *Acetil – 6 – bromocumarina* (**ABC**) via *DFT* utilizando o funcional *BHandHLYP* com a função de base $6 - 311 + G(d)$.



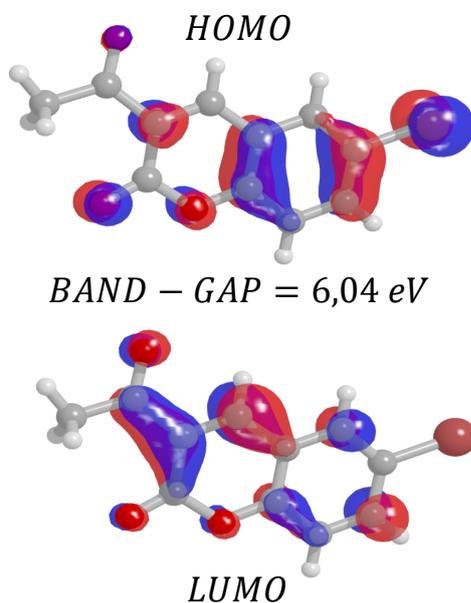
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura C.8: O *HOMO* – *LUMO* da *Acetil – 6 – bromocumarina* (**ABC**) via *DFT* utilizando o funcional *CAM – B3LYP* com a função de base $6 - 311 + G(d)$.



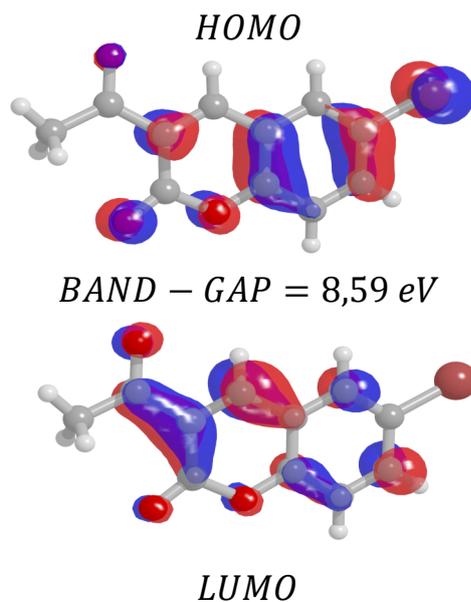
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura C.9: O *HOMO* – *LUMO* da *Acetil* – 6 – *bromocumarina* (**ABC**) via *DFT* utilizando o funcional *M06* – *2X* com a função de base 6 – 311 + *G(d)* .



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura C.10: O *HOMO* – *LUMO* da *Acetil* – 6 – *bromocumarina* (**ABC**) via *DFT* utilizando o funcional *WB97* com a função de base 6 – 311 + *G(d)* .



Fonte: Elaborada pelo autor