

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS CAMPUS CENTRAL SEDE
ANÁPOLIS**

**ESTUDO DA PROPRIEDADE MACROSCÓPICA DE TERCEIRA ORDEM USANDO
A ABORDAGEM DE SUPERMOLÉCULA**

Poliana Maia da Silva

ANÁPOLIS-GO
2023

POLIANA MAIA DA SILVA

**ESTUDO DA PROPRIEDADE MACROSCÓPICA DE TERCEIRA ORDEM USANDO
A ABORDAGEM DE SUPERMOLÉCULA**

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Goiás para
obtenção do título de Mestre em Ciências
Moleculares, sob orientação do Prof.
Clodoaldo Valverde.

ANÁPOLIS-GO
2023



ESTADO DE GOIÁS
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS - UEG
COORDENAÇÃO STRICTO SENSU CIÊNCIAS MOLECULARES

ESTUDO DA PROPRIEDADE MACROSCÓPICA DE TERCEIRA ORDEM USANDO A ABORDAGEM DE SUPERMOLÉCULA

POLIANA MAIA DA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Câmpus Central - Sede: 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 /31/10/2023 por:

Prof. Dr. Clodoaldo Valverde

Prof. Dr. José Divino Santos

Prof. Dr. Francisco Aparecido Pinto Osório



Documento assinado eletronicamente por **CLODOALDO VALVERDE, Docente de Ensino Superior**, em 01/12/2023, às 13:57, conforme art. 2º, § 2º, III, "b", da Lei 17.039/2010 e art. 3ºB, I, do Decreto nº 8.808/2016.



Documento assinado eletronicamente por **JOSE DIVINO DOS SANTOS, Docente de Ensino Superior**, em 03/12/2023, às 17:12, conforme art. 2º, § 2º, III, "b", da Lei 17.039/2010 e art. 3ºB, I, do Decreto nº 8.808/2016.



Documento assinado eletronicamente por **Francisco Aparecido Pinto Osorio, Usuário Externo**, em 18/03/2024, às 15:27, conforme art. 2º, § 2º, III, "b", da Lei 17.039/2010 e art. 3ºB, I, do Decreto nº 8.808/2016.



A autenticidade do documento pode ser conferida no site http://sei.go.gov.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=1 informando o código verificador 53113671 e o código CRC DF6CDD08.

COORDENAÇÃO STRICTO SENSU CIÊNCIAS MOLECULARES

RODOVIA BR 153 S/Nº, QUADRA ÁREA KM 99 - Bairro ZONA RURAL - ANAPOLIS - GO - CEP 75132-903 - (62)8408-7538.



Referência: Processo nº 202300020007802



SEI 53113671

https://sei.go.gov.br/sei/controlador.php?acao=documento_imprimir_web&acao_origem=arvore_visualizar&id_documento=54059640&infra_sistema=...

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Métodos da MQ para TFO e DFT	14
Figura 2 - Correlação entre a DFT e a energia.....	16
Figura 3 – Identificação de funções de base de valência (a) dupla-zeta (b) tripla-zeta	25
Figura 4 – Identificação de funções de base polarizadas.....	26
Figura 5 – Identificação de funções de base difusa	27
Figura 6 - Esquema dos raios de Van der Walls em uma molécula	48
Figura 7 – Estrutura simplificada dos compostos de chalconas.....	50
Figura 8 – Esquema de síntese de 3MPNP	51
Figura 9 - Esquema de síntese de 4MPMS.....	52
Figura 10 – Representação de (a) bulk; (b) 4MPMS; (c) 3MPNP.....	53
Figura 11 – Cristais de 3MPNP	54
Figura 12 - Cristais de 4MPMS	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Relação entre os tensores, e a direção entre componentes e índices	33
Tabela 2 - Efeitos relacionados à polarização de segunda ordem	35
Tabela 3 – Relação das frequências e seus efeitos	37
Tabela 4 - Relação entre as susceptibilidades lineares e não lineares e suas aplicações	37
Tabela 5 - 3MPNP - Hiperpolarizabilidade de Terceira Ordem (χ^3 em $10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$) .	60
Tabela 6 - 3MPNP Envolvida/ Experimental - Hiperpolarizabilidade de Terceira Ordem (χ^3 em $10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$)	61
Tabela 7 - 4MPMS - Hiperpolarizabilidade de Terceira Ordem (χ^3 em $10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$)	62
Tabela 8 - Envolvida/ Experimental 4MPMS - Hiperpolarizabilidade de Terceira Ordem (χ^3 em $10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$)	62
Tabela 9 - Resultados $\Delta\%$ da propriedade macroscópica de terceira ordem 3MPNP	64
Tabela 10 - Resultados $\Delta\%$ da propriedade macroscópica de terceira ordem	65
Tabela 11 - CAM-B3LYP - 3MPNP - Índice de refração (NBO, Mulliken, Hirshfeld, CM5, MK, CHELP, CHELPG)	67
Tabela 12 - Índice de refração - Índice de refração (NBO, Mulliken, Hirshfeld, CM5, MK, CHELP, CHELPG)	68
Tabela 13 - Índices de refração 3MPNP	65
Tabela 14 - Índices de refração 4MPMS	68
Tabela 15 - Segunda hiperpolarizabilidade γ (esu) $\gamma(0;0,0,0)$	70
Tabela 16 - 4MPMS Segunda hiperpolarizabilidade γ (esu) $\gamma(0;0,0,0)$	71
Tabela 17 - CAM-B3LYP - 3MPNP Segunda hiperpolarizabilidade (esu) $\gamma(\omega; \omega 0,0)$ $\lambda = 1064\text{nm}$	72
Tabela 18 - CAM-B3LYP - 4MPMS Segunda hiperpolarizabilidade (esu) $\gamma(\omega; \omega 0,0)$ $\lambda = 1064\text{nm}$	73
Tabela 19 - CAM-B3LYP - 3MPNP Segunda hiperpolarizabilidade, (esu) $\gamma(-\omega; \omega 0,0)$ $\lambda = 532\text{nm}$	74
Tabela 20 - CAM-B3LYP - 4MPMS Segunda hiperpolarizabilidade, (esu) $\gamma(-\omega; \omega 0,0)$ $\lambda = 532\text{nm}$	75

Tabela 21 - Segunda hiperpolarizabilidade IDRI 3MPNP [$\gamma - \omega; \omega, \omega, -\omega$ (γ esu x 10^{-36} $\lambda = 1064nm$)]	77
Tabela 22 - Segunda hiperpolarizabilidade IDRI 3MPNP [$\gamma - \omega; \omega, \omega, -\omega$ (γ esu x 10^{-36} $\lambda = 532nm$)]	77
Tabela 23 - Segunda hiperpolarizabilidade IDRI 4MPMS [$\gamma - \omega; \omega, \omega, -\omega$ (γ esu : 10^{-36} $\lambda = 1064nm$)]	78
Tabela 24 - Segunda hiperpolarizabilidade IDRI 4MPMS [$\gamma - \omega; \omega, \omega, -\omega$ (γ esu x 10^{-36} $\lambda = 532nm$)]	79
Tabela 25 - Polarizabilidade linear envolvida α (0;0)(esu)(3MPNP).....	80
Tabela 26 - Polarizabilidade linear envolvida α (0;0)(esu)(4MPMS)	81
Tabela 27 - CAM-B3LYP - 3MPNP Polarizabilidade linear α ($-\omega; \omega$) $\lambda= 1064nm$ (esu)	82
Tabela 28 - CAM-B3LYP - 4MPMS Polarizabilidade linear α ($-\omega; \omega$) $\lambda= 1064nm$ (esu)	83
Tabela 29 - CAM-B3LYP - 3MPNP Polarizabilidade linear α ($-\omega; \omega$) $\lambda= 532nm$ (esu)	84
Tabela 30 - CAM-B3LYP - 4MPMS Polarizabilidade linear α ($-\omega; \omega$) $\lambda= 532nm$ (esu)	84
Tabela 31 - CAM-B3LYP - 3MPNP Momento de dipolo em Debye em função dos grupos de carga	86
Tabela 32 - CAM-B3LYP - 4MPMS Momento de dipolo em Debye em função dos grupos de carga	87

RESUMO

Os materiais orgânicos têm se destacado como uma área promissora em diversas aplicações, inclusive no campo da óptica linear e não linear. Entre os orgânicos que apresentam características vantajosas para essas aplicações, estão as chalconas, cuja simplicidade de estrutura permite a obtenção de propriedades elétricas, como a polarizabilidade. A polarizabilidade molecular é a resposta de uma molécula a um campo elétrico externo uniforme. Neste trabalho, utilizou-se uma abordagem de supermolécula e um esquema de polarização eletrostática iterativo para melhor compreensão das propriedades elétricas das moléculas 3MPNP e 4MPMS. Propôs-se a adoção de três grupos de carga, totalizando sete modelos representativos desses três grupos. Os sete modelos de carga (NBO, Mulliken Hirshfield, CM5, MK, Chelp, ChelpG), em conjunto com as funções de base 6-311G(d) e 6-311G++(d), foram empregados na determinação das propriedades físicas essenciais, quais sejam: momento de dipolo, polarizabilidade linear, segunda hiperpolarizabilidade e susceptibilidade linear de terceira ordem. Ao se compararem os resultados obtidos no funcional CAM-B3LYP com os resultados teóricos obtidos das propriedades ópticas das moléculas constata-se proximidade, tanto na 3MPNP quanto na 4MPMS. Nota-se que, com exceção do modelo de carga atômica parcial de Mulliken, na 3MPNP qualquer modelo de carga pode ser utilizado para o cálculo da propriedade de terceira ordem, sendo a 6-311G++(d) a melhor função de base matemática representativa. Já para a estrutura 4MPMS, qualquer grupo de carga, independentemente da função de base utilizada, pode representar uma abordagem viável para estimar a susceptibilidade de terceira ordem.

Palavras-chave: Óptica não linear; Carga Atômica; Susceptibilidade.

ABSTRACT

Organic materials have stood out as a promising area in several applications, including in the field of linear and nonlinear optics. Among the organics that present advantageous characteristics for these applications are chalcones, whose simplicity of structure allows the obtaining of electrical properties, such as polarizability. Molecular polarizability is the response of a molecule to a uniform external electric field. In this work, a supermolecule approach and an iterative electrostatic polarization scheme were used to better understand the electrical properties of the 3MPNP and 4MPMS molecules. It was proposed to adopt three load groups, totaling seven models representing these three groups. The seven charge models (NBO, Mulliken Hirshfield, CM5, MK, Chelp, ChelpG), together with the basis functions 6-311G(d) and 6-311G++(d), were used to determine the essential physical properties, namely: dipole moment, linear polarizability, second hyperpolarizability and third order linear susceptibility. When comparing the results obtained in the CAM-B3LYP functional with the theoretical results obtained from the optical properties of the molecules, it is clear that they are similar, both in 3MPNP and 4MPMS. It is noted that, with the exception of Mulliken's partial atomic charge model, in 3MPNP any charge model can be used to calculate the third-order property, with a 6-311G++(d) being the best representative mathematical basis function. As for the 4MPMS structure, any charge group, regardless of the basis function used, can represent a viable approach to estimate the third-order susceptibility.

Keywords: Non-linear Optics; Atomic Charge; Susceptibility.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
2.1 TEORIA DO FUNCIONAL DENSIDADE (DFT)	13
2.1.2 Concepção de Kohn e Hohenberg	15
2.1.3 Kohn e Sham e aproximações do funcional	17
2.1.4 Funcionais de Troca e Correlação	19
2.1.4.1 Funcional B3LYP	19
2.1.4.2 Funcional CAM-B3LYP	20
2.2. FUNÇÕES DE BASE	21
2.2.1 Função do tipo Slater	21
2.2.2 Funções do tipo Gaussianas.....	22
2.3 CATEGORIAS DAS FUNÇÕES DE BASE.....	23
2.4 TRATAMENTO DE SUPERMOLÉCULA E PROCESSO ITERATIVO DE POLARIZAÇÃO.....	28
2.5. ÓPTICA NÃO LINEAR	29
2.5.1 Polarização	29
2.5.2 Polarização de segunda Ordem.....	34
2.5.3 Polarização de Terceira Ordem.....	36
2.6 MÉTODOS DAS CARGAS PARCIAIS	37
2.6.1 Método Mulliken	40
2.6.2 NBO/NPA	42
2.6.3 Método de Análise via Hirshfeld	43
2.6.4 Modelo CM5.....	43
2.6.5 Cargas atômicas derivadas: CHELP, CHELPG e MK.....	45
2.6.6 Cargas derivadas Chelp.....	47
2.6.7 Cargas derivadas ChelpG	47
2.6.8 Cargas derivadas MK.....	47
2.6.9 Comparação entre os métodos Chelp, ChelpG e Mk.....	48
3 METODOLOGIA E MATERIAIS.....	50
3.1 OS CRISTAIS E SUA SINTETIZAÇÃO	50

3.2 PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS.....	52
3.2.1 A molécula (2E)-3-(3 metilfenil-1-(4-nitrofenil)prop2-en-ona (3MPNP)	53
3.2.2 A molécula 4-((1 E)-3-(4-metoxifenil)-3-oxoprop-1-en-1-il)fenil 4-metilbenzeno-1-sulfonato (4MPMS).....	54
3.3 O ESTUDO COMPUTACIONAL.....	55
3.4 PROCESSO ITERATIVO E A CONVERGÊNCIA DO MOMENTO DE DIPOLO	56
4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	58
4.1 HIPERPOLARIZABILIDADE DE TERCEIRA ORDEM (χ^3)	58
4.2 ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	66
4.3 SEGUNDA HIPERPOLARIZABILIDADE	69
4.4 SEGUNDA HIPERPOLARIZABILIDADE IDRI.....	76
4.5 POLARIZABILIDADE LINEAR.....	79
4.6 MOMENTO DE DIPOLO	85
5 CONCLUSÃO	88
REFERÊNCIAS	93

1 INTRODUÇÃO

Peter Franken e seus colaboradores, após a demonstração do laser em 1960, iniciaram estudos no campo da óptica não linear com a observação do segundo harmônico gerado em um cristal de quartzo. Neste contexto, o desenvolvimento da fotônica como campo de pesquisa propiciou arranjos entre a eletrônica e a óptica, sobrepondo-se frequências, gerando-se segundo harmônico, o que favoreceu maior capacidade de armazenamento de dados e o processamento rápido de informações através das chaves ópticas e dos conversores de frequências. Estes mecanismos exigem que os materiais apresentem a não linearidade de segunda ordem. Por este motivo é que o estudo dos processos ópticos provoca grande motivação para a investigação experimental, com intuito de aperfeiçoar os dispositivos eletrônicos já existentes, bem como desenvolver novas tecnologias (CASTRO *et al.*, 2016).

O grande desafio da mecânica quântica com o advento da fotônica — juntamente com os modelos teóricos da modelagem molecular (clássicos ou quânticos) — foi descrever de forma precisa o estado do sistema fazendo correspondências entre a estrutura molecular e as respostas não lineares dos compostos a custos computacionais atrativos. Em razão disso, a modelagem molecular passou a ter papel primordial nos campos de pesquisa da química, física e biologia computacionais, englobando desde pequenos sistemas moleculares até as grandes moléculas, como as proteínas e também os cristais. Optar por algum modelo que represente um sistema molecular depende muito do que se pretende investigar e de uma boa concordância entre os resultados teóricos e experimentais.

Dentre os métodos de modelagem, podemos citar alguns, como: método molecular e o semiempírico, muito usados para o cálculo de propriedades gerais (massa, volume, grupos de simetria, frequências vibracionais); método *ab initio* ou DFT, aplicado na obtenção das propriedades elétricas (momento de dipolo, polarizabilidades e hiperpolarizabilidades), nos cálculos de cargas atômicas (NBO, Mulliken Hirshfield, CM5, MK, Chelp, ChelpG).

De acordo com o que se propõe examinar, alguns métodos de modelagens são mais eficazes que outros devido à abrangência de algumas moléculas específicas, ou agrupamento de átomos que compõe as estruturas moleculares. Através da seleção apropriada de um método, é possível representar razoavelmente

os efeitos ópticos lineares e não lineares (ONL) a partir da perturbação do meio. Esses fenômenos ocorrem através de um campo elétrico externo incidente com variações na intensidade da radiação eletromagnética.

Assim, a finalidade da óptica linear e não linear está em investigar a resposta dos materiais ao interagir com a radiação eletromagnética (feixe de luz), visto que as propriedades ópticas desses materiais podem ou não serem alteradas quando submetidos a um campo elétrico. A óptica linear lida com os efeitos ópticos provenientes da radiação eletromagnética (feixes de luz) de baixa intensidade, e as cargas comportam-se como osciladores harmônicos oscilando com frequência igual à do campo elétrico incidente, de modo a ocorrer a polarização linear. Diferentemente, na óptica não linear (ONL) as cargas passam a se comportar de modo não harmônico, pois a polarização deixa de ser linear com o campo aplicado e passa a ser descrita por uma sequência de potências do campo elétrico atuante no material, as quais só puderam ser verificadas após a criação do laser em 1960 (SANTOS, 2016).

Este estudo enfoca as propriedades físicas de terceira ordem $\chi^{(3)}$, que requer uma distribuição eletrônica no material (cristal) e ocorre via ação de um campo incidente composto por três frequências distintas ($\omega_1, \omega_2, \omega_3$). Diante disso, há a necessidade de se escolherem métodos de cálculo de cargas atômicas que particionam a densidade eletrônica entre os núcleos do átomo, de maneira que a cada núcleo será associado um número, inteiro ou não, de elétrons (BETWEEN *et al.*, 2021). Os métodos de cálculos de cargas se dividem em três grupos: o primeiro, que se baseia na teoria dos orbitais moleculares, permitindo a expansão da função de onda ou da densidade eletrônica; o segundo utiliza o conceito de átomos em moléculas, com a partição topológica da densidade eletrônica; e por fim, o terceiro grupo de cargas, o qual é determinado de maneira a reproduzir um potencial eletrostático (WANG; LI; TRUHLAR, 2014).

Diante disso, este trabalho verifica alguns modelos de carga escolhidos de cada grupo a fim de comparar as diferentes abordagens de cada método, que serão utilizados na obtenção das seguintes propriedades físicas: momento de dipolo, polarizabilidade linear, segunda hiperpolarizabilidade e susceptibilidade linear de terceira ordem. Desse modo, definiram-se os métodos de Mulliken (MULLIKEN, 1955) e NBO (REED; WEINSTOCK; WEINHOLD, 1985) para o primeiro grupo; CM5

(MARENICH *et al.*, 2012) e Hirshfeld (HIRSHFELD, 1977) para o segundo, e os do terceiro grupo são Merz-Sing-Kollman (MK) (SINGH; KOLLMAN, 1984), Chelp (CHIRLIAN; FRANCL, 1987) e ChelpG (BRENEMAN; WIBERG, 1990).

Norteia-se esta pesquisa, portanto, segundo a seguinte problemática: Os vários modelos de cargas atômicas pontuais interferem no cálculo da propriedade elétrica de terceira ordem? Qual método de carga mais eficiente e que produz resultados mais próximos aos dados experimentais para o cálculo da susceptibilidade $\chi^{(3)}$?

Tendo em conta a problemática, o objetivo deste trabalho consiste em investigar se os métodos de cargas parciais usados alteram ou não resultados das propriedades elétricas, como a susceptibilidade de terceira ordem ($\chi^{(3)}$), de um derivado de chalcona, através da abordagem de supermolécula.

Para isso, determinaram-se as cargas atômicas da chalcona, utilizando os métodos de NBO, Mulliken, Hirshfeld, CM5, MK, Chelp, ChelpG; obteve-se o momento de dipolo, a polarizabilidade linear, a segunda hiperpolarizabilidade, o índice de refração e a susceptibilidade de terceira ordem, utilizando a teoria da funcional densidade (DFT) e os respectivos conjuntos de funções de base, 6-311G(d) e o 6-311++G(d).

Desse modo, na seção 2, o referencial teórico, expusemos os métodos da teoria do funcional da densidade e, abordando os modelos Kohn–Hohenberg, as ideias de Kohn–Sham, além das aproximações para os termos de troca e correlação, DFT (B3LPY, CAM–B3LYP) e as respectivas funções de base utilizadas na aquisição das propriedades ópticas lineares e não lineares (de acordo com a visão de Hartree Fock). Ainda nesta seção, foram discutidas as categorias das funções de base, mostrando-se as diferenças, vantagens e desvantagens de cada uma delas; assim como, dentre outros conceitos, foi trazida a perspectiva de supermolécula e a visão do processo iterativo de polarização. Ademais, na seção 3, apresentamos a metodologia proposta no estudo e os materiais disponíveis. Na seção 4, os resultados; na 5, finalmente, as conclusões da pesquisa.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção, apresentamos um dos principais métodos da mecânica quântica, a teoria do funcional da densidade (DFT), as aproximações do funcional (Kohn /Hohenberg e Kohn /Sham) e os funcionais de troca e correlação. Este método de determinação tornou-se um dos mais importantes para o cálculo de estruturas eletrônicas e possui vasta aplicação no meio científico.

2.1 TEORIA DO FUNCIONAL DENSIDADE (DFT)

Em 1964, a mecânica quântica avança com as ideias de Walter Kohn e seu aluno Pierre Hohenberg ao publicarem um artigo que se baseava na densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ — que é a probabilidade de se encontrar um elétron em uma coordenada (\vec{r}), especificando a disposição das cargas em uma molécula ao contrário da função de onda de Schrödinger (CHU; LEUNG, 2001).

Com os estudos de Kohn e Sham, um ano mais tarde a teoria do funcional da densidade se apresentou de forma mais simplista e confiável. O avanço da tecnologia computacional, por conseguinte, facilitou a solução das equações, de modo que potencializou a descrição das estruturas eletrônicas de moléculas e átomos.

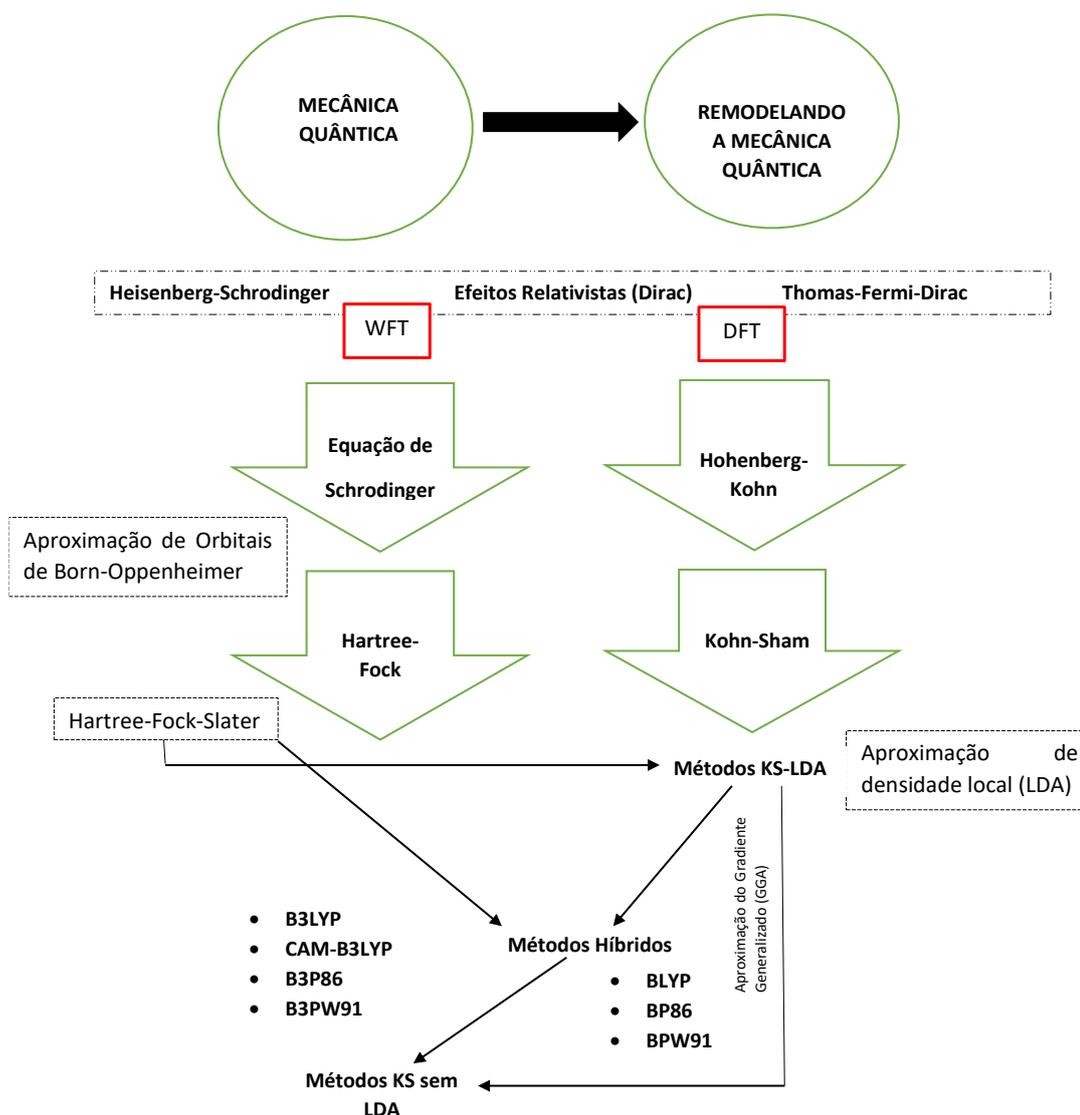
Muito aplicada na física e química quântica, a teoria do funcional da densidade (DFT) permite a investigação de estruturas eletrônicas em sistemas de muitos elétrons operando funcionais, ou seja, uma função de outra função, capaz de descrever a energia de um sistema eletrônico através da sua densidade. A abordagem DFT propicia a anuência entre os resultados teóricos e experimentais, sendo o método mais apropriado para sistemas que envolvem vários elétrons, pois entrega resultados concisos com custos operacionais vantajosos. No sentido oposto vem a teoria de perturbação e o *coupled cluster* (CHU; LEUNG, 2001) (JUNG *et al.*, 2006).

Do ponto de vista da DFT, em um sistema de n elétrons, a função de onda para cada elétron é descrita por três coordenadas, e, caso haja rotação, esse número totaliza $4n$ coordenadas. Evidencia-se que a densidade eletrônica tem

dependência direta das três coordenadas, independentemente do número de elétrons que compõe o sistema (ALCÁCER, 2007).

As abordagens utilizadas no estudo das estruturas moleculares se apoiam na teoria da função de onda (TFO) ou na teoria do funcional da densidade (DFT), representadas pelo esquema da Figura 1.

Figura 1 - Métodos da MQ para TFO e DFT



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

A Figura 1 demonstra que os métodos clássicos da química quântica se fundamentam nas funções de onda de muitos elétrons ($\Psi = \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$). No entanto,

tais métodos mostram-se limitados quando aplicados a sistemas muito complexos, pois se fazem necessárias muitas aproximações matemáticas para obtenção do resultado desejado. Já a DFT elucidada o sistema eletrônico em função da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ através de concepções mais compreensíveis e resoluções mais eficientes comparativamente aos métodos tradicionais.

2.1.2 Concepção de Kohn e Hohenberg

O trabalho de Thomas Fermi em 1927, desencadeou outros estudos tais como a introdução de um termo de troca por Slater a partir da teoria de aproximação de Hartree Fock e a aproximação de Von-Weisacker (a qual não abordaremos).

Entretanto, os resultados encontrados para sistemas mais complexos não foram tão satisfatórios, apesar de todas as tentativas de aproximações e atualizações com vistas a obter um funcional eficiente para o termo cinético T_{TF} que o aproxime do valor real. Isso continuou sendo um grande desafio da DFT (CHU; LEUNG, 2001).

Somente na década de 60, em meados do século XX, Kohn e Hohenberg formularam dois teoremas que descreviam a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ como uma função variável baseada no princípio variacional de energia, eficiente para descrever as propriedades do sistema utilizadas nos cálculos da mecânica quântica. Detalhar esse funcional ficaria a cargo da DFT uma vez que, conhecida a função variável, determinar a energia no estado fundamental passaria a ser relativamente fácil (HOHENBERG; KOHN, 1964).

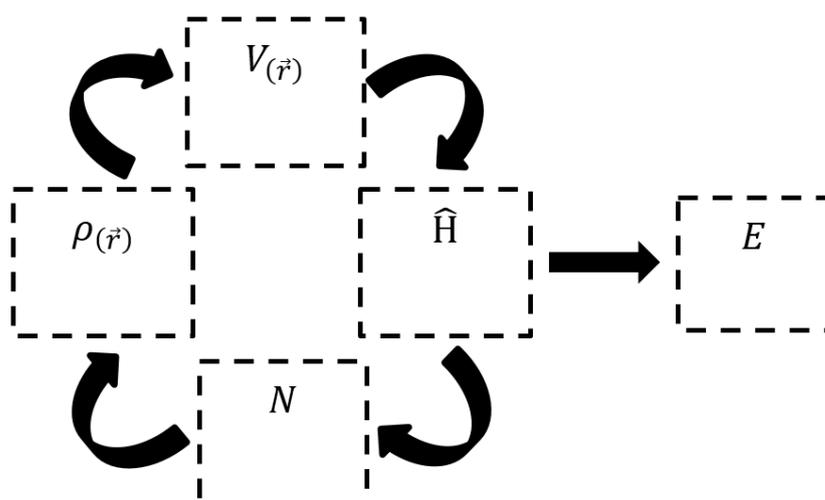
Os postulados de Kohn e Hohenberg são pautados pela teoria de que:

- a função de onda do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica, que determina o potencial externo do sistema $v(r)$ e o hamiltoniano completo;
- a energia do estado fundamental de um sistema é maior ou igual à energia exata se, somente se, o valor da densidade fornecida corresponder à densidade exata para o estado fundamental, da mesma maneira que a de Hartree Fock;

O primeiro postulado pode ser certificado de maneira bem simplória. Pressuponha que dois potenciais externos $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ e $\hat{V}'_{ext}(\vec{r})$ sejam diferentes, mas, que resultem na mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ para o estado fundamental não degenerado. Tais potenciais correspondem a duas funções de onda ψ e ψ' diferentes e dois hamiltonianos \vec{H} e \vec{H}' que, diferem apenas no potencial externo. Pelo princípio variacional, quando isso acontece, a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ para o estado fundamental é única para cada potencial externo, ou seja, não podem existir dois potenciais externos diferentes que correspondam ao mesmo estado de densidade eletrônica. Essa contradição permite concluir que, se o potencial externo do sistema pode ser determinado, então o hamiltoniano também, e ambos correspondem a um funcional da densidade. Portanto, se já é conhecido o hamiltoniano, a função de onda pode ser determinada, como também todos os observáveis físicos no estado fundamental (NOODLEMAN *et al.*, 2004).

O segundo postulado garante que, havendo aproximação da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ em conformidade com um potencial externo, a energia exata no estado fundamental será o mínimo global desse funcional. Por consequência, a densidade que minimiza o funcional de energia precisamente será igual à densidade exata do estado fundamental, como representado na Figura 2.

Figura 2 - Correlação entre a DFT e a energia



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

Fica evidente que o funcional (ρ) estabelece certas particularidades, tanto para qualquer quantidade de elétrons (N) e níveis de menor energia, quanto para estados excitados, ao se recorrer ao hamiltoniano (\hat{H}) com o objetivo de manusear as propriedades fundamentais, no caso, a estrutura eletrônica. O maior desafio para sistemas de muitos elétrons é a determinação desse funcional (ρ). Hohenberg-Kohn não conseguiu provar o primeiro teorema para estados degenerados. Somente um ano depois, Kohn e Sham conseguiram comprovar que os teoremas se adequavam também a tais estados. Desta forma o problema quântico foi solucionado através de aproximações de energia ao manipular muitas equações capazes de transformar muitos corpos interagentes (NOODLEMAN *et al.*, 2004).

2.1.3 Kohn e Sham e aproximações do funcional

Como abordado na seção anterior, o primeiro teorema de Hohenberg e Kohn continha complexidades que tornavam o cálculo da E_0 impossível, pois, no funcional, o termo da energia cinética T e \vec{V}_{ee} ainda eram uma incógnita. A idealização de Kohn e Sham foi adotar um sistema hipotético de elétrons e núcleos — sendo que este último aparece em posições diferentes do real —, capaz de encontrar um valor aproximado para o hamiltoniano de um elétron que se movimenta em potencial médio fictício, independente de outros elétrons e cuja densidade seja igual ao sistema inicial, o que se desdobra na resolução da equação de Schrodinger monoelétrônico. Dessa maneira, os preceitos de Kohn e Sham permitiram que a energia total fosse determinada considerando a repulsão elétron-elétron de Coulomb.

O maior desafio então era encontrar um funcional (ρ) explícito capaz de descrever a energia cinética de sistemas de elétrons que não interagissem entre si, mas que tivessem mesma densidade eletrônica. Portanto, uma nova função universal $G(\rho)$ foi proposta contendo a maior parte dos efeitos de troca e correlação que correspondem à energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$ e $E_{xc}(\rho)$, que representa a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\vec{r})$.

A pretensão de determinar a densidade eletrônica ainda não foi o suficiente, pois se desconhecia uma função analítica que correspondesse à condição de minimizar a energia (NOODLEMAN *et al.*, 2004). A opção de Kohn e Sham foi usar as equações de Hartree Fock embasados no método da autoconsistência a fim de encontrar a função desejada que atenuasse a energia do sistema. Este método fundamenta-se em escolher uma densidade eletrônica inicial capaz de reproduzir um potencial efetivo $v_{ef}(r)$ que resulte em autovalores e autofunções. Em seguida, calcula-se nova densidade eletrônica sendo o processo repetido de maneira autoconsistente até a convergência desejada e estabelecida inicialmente.

Apesar de que essa escolha alternativa foi muito importante para a DFT, mesmo assim o termo $E_{xc}(\rho)$ considera a interação de troca e correlação não clássica, o que não ocorre na metodologia de Hartree (KOHN; BECKE; PARR, 1996).

De acordo com Kohn e Sham através de um sistema de referência de elétrons não interagentes com um hamiltoniano H^{KS} e um potencial local efetivo, $v_{ef}(r)$, a função de onda desejada ψ^{KS} pode ser obtida de maneira similar ao método de Hartree Fock aproximando a função de onda em termos do determinante de Slater (NOODLEMAN *et al.*, 2004).

Tanto as equações de Hartree Fock como as de Kohn-Sham apresentam resultados de um único elétron para sistemas de N elétrons. No entanto, as equações de Kohn-Sham são exatas e levam em conta a correlação eletrônica com resultados idênticos ao do problema variacional DFT.

Desta forma o problema quântico foi solucionado através de aproximações de energia pela manipulação de muitas equações capazes de transformar a problemática do potencial efetivo, sentido reciprocamente por muitos corpos interagentes, em vários problemas de um só corpo.

No método de Kohn e Sham o processo de interação autoconsistente utiliza diversos funcionais, com intuito de encontrar o potencial de troca-correlação. O que os diferem são as aproximações. Na próxima seção, discorreremos sobre alguns desses funcionais.

2.1.4 Funcionais de Troca e Correlação

A energia de troca e correlação é determinada por um funcional da densidade eletrônica, que engloba os termos de correlação eletrônica (o termo "troca" refere-se a elétrons de mesmo spin) e a diferença entre a energia cinética exata e a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes. Entretanto, é impossível obter esses funcionais de forma exata, o que resulta em uma grande quantidade de aproximações utilizadas. Para tornar esses cálculos mais precisos, foram desenvolvidos dois métodos de cálculo que usam uma combinação de aproximações chamados funcionais de densidade híbridos: o B3LYP e o CAM-B3LYP, sendo este último empregado nos cálculos desta pesquisa.

2.1.4.1 Funcional B3LYP

Os funcionais são ferramentas que possibilitam as aproximações com o objetivo de encontrar o fator de energia do sistema. Os mais conhecidos são: a aproximação da Densidade Local (LDA – *Local Density Approximation*) e a aproximação do Gradiente Generalizado (GGA – *Generalized Gradient Approximation*), as quais influenciam diretamente na qualidade das propriedades calculadas pela DFT (PEDROZA, 2016).

A aproximação LDA é a mais simples e está baseada na teoria do gás de elétron uniforme, sendo aplicável a sistemas que não possuem variações da densidade eletrônica de um ponto do espaço a outro. Este método proporciona bons resultados para cálculo de estrutura eletrônica por apresentar uma análise exata para a energia cinética. Já em moléculas que não têm densidade eletrônica uniforme, o método é desvantajoso. Para corrigir as falhas do funcional LDA é que surgiu a aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), que leva em conta tanto a densidade eletrônica de carga como o seu gradiente. Assim, introduz-se nos cálculos a não uniformidade da densidade de carga, caracteristicamente denominados de *ab initio*. Este funcional GGA divide a energia em duas partes: a primeira parte é de troca e reproduz a antissimetria na função de onda eletrônica; a segunda parte é de correlação e trata das correções dos movimentos dos elétrons interagentes.

Dentre os GGA_s destacam-se:

- Os funcionais de troca, como o PW86, desenvolvido por Perdew e Wang, e o B88, feito por Becke;
- Os funcionais de correlação, como LYP proposto por Lee, Yang e Parr;
- Os funcionais que incluem tanto o termo de troca como o de Correlação conhecidos por PBE, idealizado por Perdew, Burke, Ernzerhof.

É importante dizer que os funcionais GGAs são mais eficazes que os funcionais LDA, pois minimizam o erro do cálculo da energia de ativação. Portanto, durante a determinação da energia do sistema, as participações dos termos de troca elétron-elétron são mais importantes que as participações de correlação. Estes modelos lidam com a interação eletrostática, visto que a energia de interação do elétron com ele mesmo não é nula. Logo, uma parte, o termo de troca exato, calculado pelo método de Hartree Fock, é integrado aos funcionais GGA.

O funcional híbrido B3LYP carrega as iniciais dos nomes dos seus idealizadores, Becke, Lee, Yang, e Parr, e o número 3 significa que o funcional utiliza fatores empíricos durante o ajuste da combinação entre DFT/HF. É um funcional muito usual no meio científico por apresentar custos computacionais baixos e por ser conveniente para o cálculo de inúmeras propriedades moleculares.

2.1.4.2 Funcional CAM-B3LYP

O funcional CAM-B3LYP é um modelo híbrido que surgiu após o B3LYP a fim de corrigir as longas distâncias entre os elétrons e contribuir para melhor descrição de algumas propriedades moleculares, tais como polarizabilidades em grandes moléculas, propriedades ópticas e transferências de carga. Este funcional sintetiza a integração entre os elétrons a uma distância considerável, utilizando termos individuais que equilibram o termo de troca quando: a distância tende ao infinito, a zero, ou um termo que mostra a proporção entre essas distâncias.

O CAM-B3LYP executa correções de atenuação para longas distâncias juntamente com o funcional de troca Becke, que é agregado às correções de correlação LYP, e o termo CAM (Coulomb – *attenuating method*), que se refere ao

método de Coulomb atenuado. É um funcional mais refinado que o B3LYP, pois conecta a distância intereletrônica e a contribuição de troca. Tem custo computacional maior que o B3LYP, contudo entrega resultados mais precisos com momento de dipolo e de cargas atômicas.

2.2. FUNÇÕES DE BASE

Na mecânica quântica, modelos matemáticos são utilizados para representar o estado de um sistema. Dentre eles, o mais pertinente é o modelo de Hartree Fock. Entretanto, o maior dilema está na escolha de uma função matemática que represente os orbitais atômicos de Hartree Fock. Foi J.J Roothann quem propôs formalmente que os orbitais atômicos fossem representados por uma combinação linear de orbitais atômicos, conhecidos como funções de base.

Funções de base são conjuntos de funções simples que, através de uma expressão algébrica ou combinação linear, são capazes de reproduzir uma função complexa e desconhecida, como, por exemplo, um orbital molecular (EDITION; KOCH; HOLTHAUSEN, 2001).

Essas funções de base desenham a função de onda através de um conjunto de funções matemáticas mediante a um número finito de termos. Segundo Hartree Fock, cada orbital molecular é exibido por uma combinação de funções de base. Seu limite é alcançado quando chegamos a um conjunto infinito de funções de base, o que, na prática, é algo impossível de se trabalhar dada a infinidade de termos na expressão matemática representativa do orbital molecular (EDITION; KOCH; HOLTHAUSEN, 2001).

Contudo, devemos selecionar expressões matemáticas que possam detalhar de maneira eficiente a função de onda de modo o mais próximo do limite posto por Hartree Fock em cálculos *ab initio* a nível atômico e molecular.

As duas funções de base mais usadas são as do tipo Slater (STF) e do tipo Gaussiana (GTF), nas quais se incluem as de polarização e as de polarização difusa, que foram especialmente incluídas e analisadas na pesquisa.

2.2.1 Função do tipo Slater

A função do tipo Slater, que surgiu em 1930 (SOUSA *et al.*, [s.d.]), foi precursora na mecânica quântica devido às suas semelhanças com os orbitais atômicos de hidrogênio. Tem excelente desempenho em regiões muito próximas ou muito afastadas do núcleo atômico (HAIDUKE, 2014).

São apropriadas para os cálculos de propriedades físicas de sistema diatômicos, porém há limitações nas soluções analíticas e computacionais de integrais de dois elétrons com mais de um centro. Seu uso não é viável para sistemas moleculares de tamanho significativo (HAIDUKE, 2014). Ademais, são muito utilizadas em cálculos semiempíricos onde os resultados obtidos são de alta precisão e a custos razoáveis.

Por padrão, podem ser escritas

$$\eta^{STO} = N r^{n-1} \exp[-\zeta r] Y_{lm}(\Phi\phi). \quad (1)$$

Na equação anterior, n corresponde ao número quântico principal; ζ ao expoente orbital; Y_{lm} à parte angular da função, descrita pelos harmônicos esféricos; e N é uma constante de normalização.

2.2.2 Funções do tipo Gaussianas

Foram introduzidas em 1950 por Boys (BOYS; A, 1950). Tais funções de base podem ser descritas tanto em termos de coordenadas polares quanto em orbitais do tipo gaussiano-cartesiano, já que se simplificaram os cálculos computacionais de integrais multicêntricas. Em síntese, o produto de duas funções em centros diferentes é equivalente a uma só função em um único centro, o que permite calcular termos de funções centradas no mesmo ponto (HAIDUKE, 2014). As funções de base denominadas como orbitais do tipo gaussiano (GTO) têm sua forma geral:

$$\eta^{GTO} = N x^l \cdot y^m \cdot z^n \exp[-\alpha r^2], \quad (2)$$

onde N é uma constante de normalização; α é o expoente; x, y, z são as coordenadas cartesianas; l, m, n são os expoentes das integrais nas coordenadas cartesianas $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$.

Na literatura, elas são reconhecidas como primitivas gaussianas ou contraídas e, em geral, são obtidas a partir de cálculos quânticos que variam até que a energia mínima seja encontrada. Embora os expoentes sejam otimizados individualmente, existem casos que podem ser relacionados conjuntamente com outros, através de uma equação. As primitivas derivadas são capazes de descrever átomos isolados, visto que não podem descrever as deformações dos orbitais atômicos com eficiência por causa da presença de outros átomos na molécula. Essas primitivas gaussianas devem ser contraídas, ou seja, ter uma combinação linear dessas funções como uma função de base cujos expoentes e coeficientes são fixos (EDITION; KOCH; HOLTHAUSEN, 2001). As equações gaussianas em termos de coordenadas polares e do tipo cartesianas podem ser representadas, respectivamente, pelas equações:

$$\chi_{\zeta, n, l, m}(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = NY_{l, m}(\theta, \varphi) r^{2(n-1)-1} e^{-\zeta r^2}, \quad (3)$$

$$\chi_{\mu}^{cGTO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\alpha\mu}) := N_{\mu}^{cGTO} (x - X_{\alpha\mu})^{l_{\mu}^x} (y - Y_{\alpha\mu})^{l_{\mu}^y} (z - Z_{\alpha\mu})^{l_{\mu}^z} e^{-\zeta_{\mu} |r - \mathbf{R}_{\alpha\mu}|^2}, \quad (4)$$

onde (x, y, z) e $(X_{\alpha\mu}, Y_{\alpha\mu}, Z_{\alpha\mu})$ representam as coordenadas cartesianas da posição do elétron, $l_{\mu}^x, l_{\mu}^y, l_{\mu}^z$ são números inteiros variando de 0 ao ∞ que definem o tipo e os números quânticos orbitais. O somatório $l_{\mu} = l_{\mu}^x + l_{\mu}^y + l_{\mu}^z$ designa o momento angular da função de base. As funções equivalentes a $l_{\mu} = 0, 1, 2, 3, \dots$ são simétricas a s, p, d, f, g, h , seguindo essa ordem de notação para as coordenadas cartesianas. Neste caso, as funções indesejadas são eliminadas com correção estrutural na função.

2.3 CATEGORIAS DAS FUNÇÕES DE BASE

As funções de base estão subdivididas em categorias que determinam a qualidade de um conjunto de base e algumas delas são: bases de mínimos (*single-zeta*), bases de valência (*double-zeta*, *triple-zeta*,...), bases polarizadas e bases polarizadas difusas.

As categorias das funções de base se diferenciam por:

- **Base de mínimos (*single-zeta*):** é apropriada para estudos qualitativos de estruturas eletrônica moleculares, é muito usada para compreender a natureza das ligações químicas. Utiliza apenas uma função de base para cada orbital atômico, portanto é muito simples e menos precisa por isso, não proporciona bons resultados quantitativos. Um exemplo dessa categoria é a base STO- n G onde, n representa o número de funções gaussianas primitivas as quais compõem cada função contraída com a finalidade de produzirem um comportamento semelhante aos orbitais de Slater (EDITION; KOCH; HOLTHAUSEN, 2001).
- **Base de valência:** são bases de boa qualidade e importância pois, admite-se que os elétrons de valência estejam inclusos nas ligações embora, os do núcleo não. São denominadas de estendidas pois, se duplicam. Cada orbital corresponde a duas funções de base com diferentes expoentes para cada um deles. São construídas a partir dos orbitais mais externos dos átomos que participam das ligações químicas. Posto que, a camada mais interna pouco colabora com as ligações e propriedades químicas logo ela é descrita por uma única função que é uma combinação linear de gaussianas primitivas. Assim o orbital de valência é dividido em duas partes. A região mais interna do orbital fica representada por uma gaussiana contraída enquanto a região mais externa é especificada por uma ou mais gaussianas primitivas.

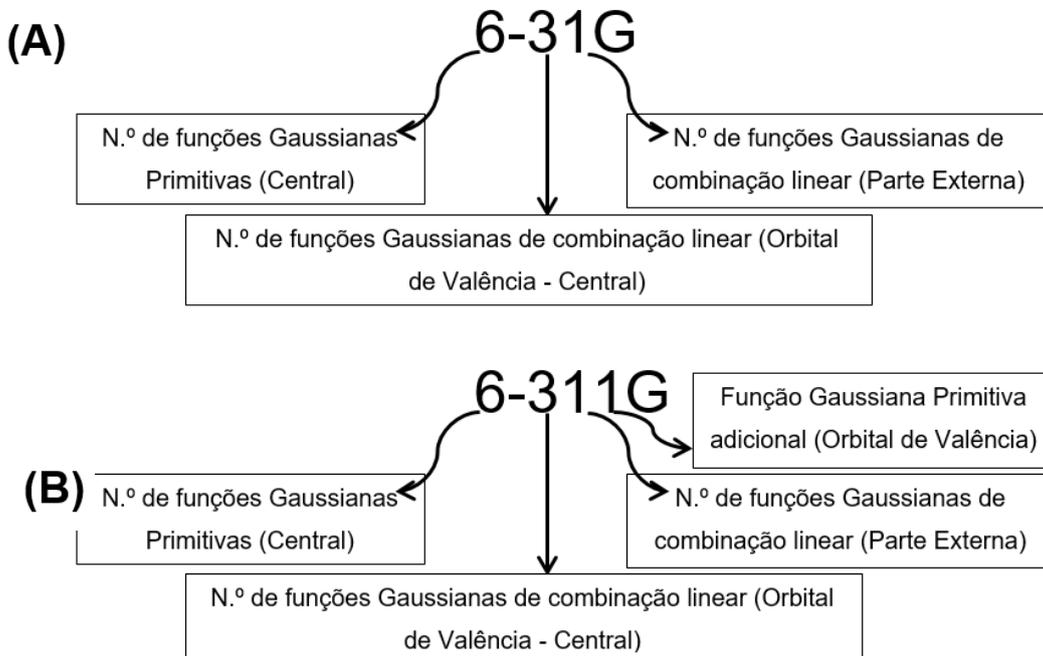
Esta categoria possui subdivisões: Dentre elas estão a base dupla-zeta (*double-zeta*) e a tripla-zeta (*triple-zeta*). Enquanto as bases de dupla-zeta descrevem cada orbital de valência usando duas funções de base as, tripla-zeta usam três funções.

Entre essas bases de valência destacam-se: 4-31G, 6-21G, 6-31G como dupla-zeta, e 6-311G como a tripla-zeta. Por exemplo: o conjunto de funções base 4-31G é composto por gaussianas contraídas e divididas da seguinte forma: 4 gaussianas representam a parte central do átomo, 3 gaussianas descrevem cada orbital de valência da parte central e 1 gaussiana representa a parte externa. Já a base 6-311G tem a característica de ter o seu orbital de valência duplicado ou triplicados (OLSEN *et al.*, 2015).

As bases dupla zeta (*double zeta*) são denominadas de estendidas, pois se duplicam. Cada orbital corresponde a duas funções de base com diferentes expoentes para cada orbital. Tal como: o conjunto de funções gaussianas, 3-21G ou 6-31G desenvolvido por Pople (EDITION; KOCH; HOLTHAUSEN, 2001).

O conjunto de base dupla-zeta (*double-zeta*) e a tripla-zeta (*triple-zeta*) pode ser representado respectivamente pelo esquema da figura 3.

Figura 3 – Identificação de funções de base de valência (a) dupla-zeta (b) tripla-zeta



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

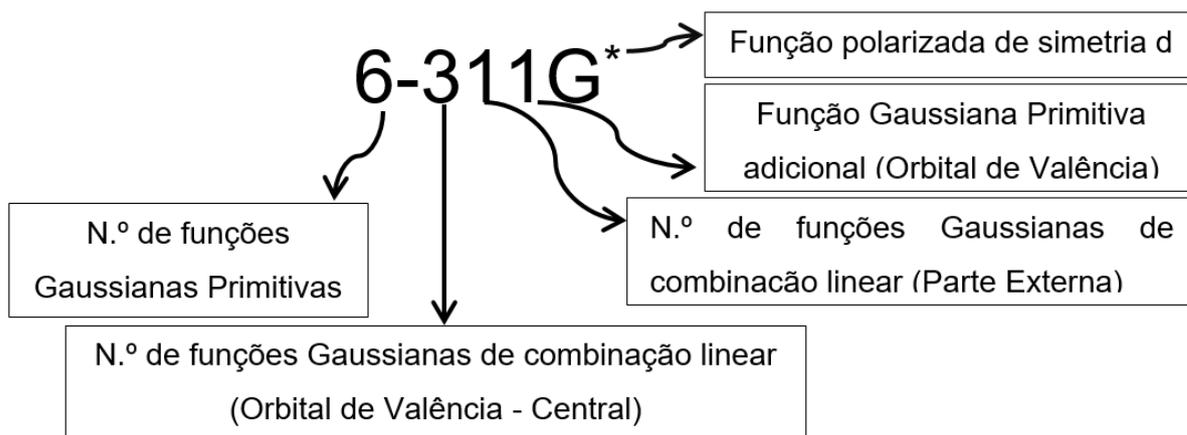
A grande vantagem de se aumentar o número de funções de base para representar cada orbital de valência é que haverá maior precisão na descrição das distribuições eletrônicas em diferentes direções no caso de ligações químicas.

- **Base polarizada:** bases que permitem uma descrição refinada dos elétrons de um orbital ocupado. Em algumas situações, como na ligação covalente (compartilhamento de elétrons) a direção da distribuição eletrônica da ligação é divergente para outras direções. Dito isso é que, através desse conjunto de base que as deformações sofridas pelos orbitais que contribuem com as ligações químicas são reproduzidas. Portanto a inclusão de funções polarizadas nas bases de valência tem o propósito de corrigir os desvios nos orbitais atômicos devido à falta de simetria, o que, por sua vez, contribui de forma significativa para o cálculo preciso de propriedades físicas em estudo.

Estas funções polarizadas possibilitam alcançar maior precisão e estabilidade por ação do elevado momento angular ser maior que a dos átomos (OLSEN *et al.*, 2015). Adiciona-se às funções s, funções polarizadas do tipo d; para átomos descritos por funções p, acrescenta-se funções polarizadas do tipo d. De maneira idêntica nas funções f inserem funções polarizadas do tipo d e funções do tipo g polarizam funções do tipo f e assim sucessivamente.

Entre várias bases polarizadas tem-se: STO-3G*, 3-21G* *, 6-311G*. O símbolo de um asterisco (*) indica a adição da função polarizada de simetria d, a qual está associada a átomos pesados; já o de dois asteriscos (**) indica que foram acrescentadas funções polarizadas de simetria p aos átomos de hidrogênio (DENIS, 2005). Na figura 4, pode-se verificar a correspondência.

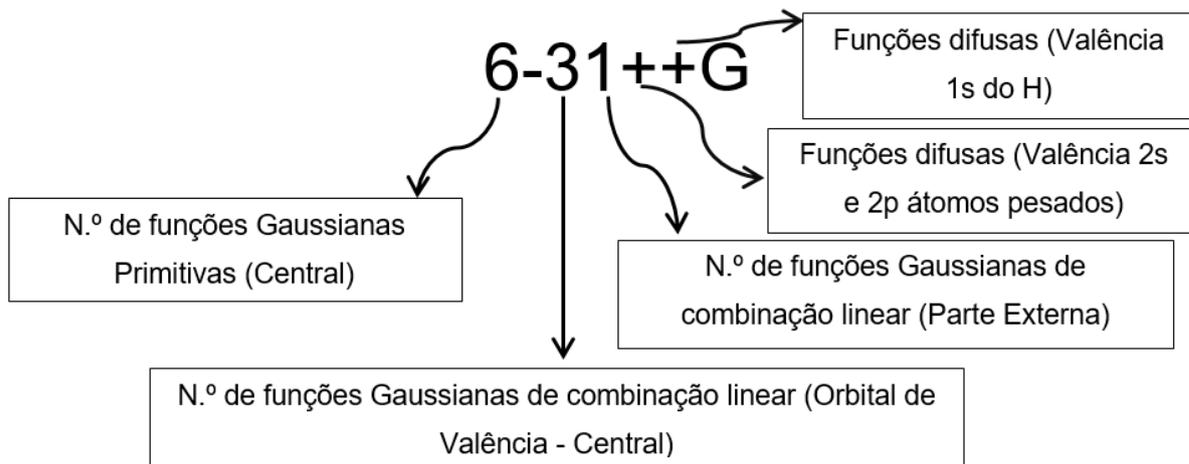
Figura 4 – Identificação de funções de base polarizadas



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

- **Base polarizada difusa:** as bases difusas alcançam maior espaço dos orbitais. É sabido que os elétrons se concentram em maior quantidade em regiões próximas ao núcleo do átomo. Portanto, a chance de se encontrar um elétron distante do núcleo diminui, pois o raio atômico aumenta. Nesse caso, usam-se bases difusas para estender e aprimorar a descrição de um sistema com densidades eletrônicas distantes do núcleo atômico. Geralmente são utilizadas em sistemas metálicos de simetria d e são representadas pelo sinal (+). Como exemplo de bases difusas tem-se: 3-21+G e 6-31++G, que são compostas por quatro funções difusas (s, p_x, p_y, p_z) para cada átomo pesado. O primeiro (+) indica a adição de função nas subcamadas de valência 2s e 2p de elementos pesados, e o segundo (+) o acréscimo de uma função na subcamada 1s do hidrogênio (DENIS, 2005). Na figura 5, verifica-se um exemplo.

Figura 5 – Identificação de funções de base difusa



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

2.4 TRATAMENTO DE SUPERMOLÉCULA E PROCESSO ITERATIVO DE POLARIZAÇÃO

Na abordagem de supermolécula no nível de estrutura terciária, o cristal é modelado por uma “caixa” com dimensões volumétricas $U \times V \times X$ ilustrando cada um dos eixos cristalográficos, onde U representa o eixo a , V o eixo b , e X o eixo c . A “caixa” é construída a partir de um grupo de moléculas isoladas, componentes da chamada cela unitária. Nessa perspectiva de supermolécula, as propriedades são calculadas somente para a fração isolada do cristal, propiciando estimar valores dos efeitos das interações intermoleculares para a estrutura cristalina (GUILLAUME *et al.*, 2004). A priori, através de uma porção de cargas atômicas da molécula isolada, escolhe-se o método de carga parciais para representar a distribuição eletrônica dentro da molécula. Para este estudo foi escolhido o método de cargas parciais via ChelpG, que fazem parte do terceiro grupo.

Pelo processo iterativo de polarizações, a molécula isolada é manipulada de forma direta, utilizando-se de métodos de cálculo de estrutura eletrônica e tratando-se as moléculas vizinhas como ponto de carga (GUILLAUME *et al.*, 2004). Este processo é realizado em várias etapas. Primeiramente, calcula-se a carga elétrica da molécula isolada via ChelpG utilizando ajustes para o potencial eletrostático. Logo depois, os átomos das moléculas vizinhas são substituídos pela carga atômica parcial e, deste modo, recalcula-se as novas cargas parciais da unidade central. Este processo iterativo de polarização é feito até que se alcance a convergência

das cargas parciais e o momento de dipolo elétrico, o que caracteriza o equilíbrio eletrostático da unidade central com o meio que a envolve (SPACKMAN; MUNSHI; JAYATILAKA, 2007). Em cada etapa, as propriedades não lineares são calculadas levando em conta o ambiente cristalino no qual molécula está envolvida.

2.5. ÓPTICA NÃO LINEAR

A óptica não linear (ONL) dedica-se ao estudo dos efeitos observados entre a matéria e o campo elétrico incidente de alta intensidade. Estes efeitos são provenientes da interação entre a luz e a matéria e causam alterações nas propriedades ópticas de determinados materiais, como, por exemplo, o coeficiente de absorção do material e o índice de refração (KURTZ; STEWART; DIETER, 1990).

Os fenômenos ópticos não lineares ganharam mais ênfase após o descobrimento do laser em 1960 e podem ser descritos pela teoria do eletromagnetismo com a inserção da susceptibilidade não linear que trata da relação entre a polarização elétrica e as amplitudes dos campos eletromagnéticos.

2.5.1 Polarização

Quando um campo elétrico de alta intensidade incide sobre um material obtém-se campos elétricos com valores próximos aos dos campos interatômicos. Este campo produz descolamento de cargas positivas na direção do campo elétrico e as cargas negativas na direção oposta criando uma polarização do meio. Estas cargas passam a ter comportamento não- harmônico gerando uma perturbação que é responsável pelos efeitos não-lineares induzidos no meio e sentidos pelo próprio campo que as causou. Assim, a polarização passa a ser representada por uma série de potências (ARAÚJO, 2012). Vale lembrar que, para campos elétricos de baixa intensidade, ocorrerão apenas efeitos lineares, os quais não serão abordados no trabalho.

De maneira inicial tem-se a polarização total e seus componentes como

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{NL}, \quad (5)$$

onde P é a polarização total do meio, P_L a polarização linear e P_{NL} refere-se à polarização não linear.

Para uma resposta linear tem-se a polarização em função da polarizabilidade e o campo elétrico aplicado, que, nesta situação, é de baixa intensidade (BOYD, 2008):

$$P_L = \epsilon_0 \alpha E, \quad (6)$$

em que ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, α é o termo que define a polarização linear e E o campo elétrico aplicado (BOYD, 2008).

A polarização linear é responsável por fenômenos ópticos, tais como refração e absorção da luz. Já a polarizabilidade linear é um tensor que associa o vetor de polarização linear (\vec{P}) com o vetor campo elétrico (\vec{E}). Como os vetores \vec{P} e \vec{E} possuem três componentes, o tensor α fica bem definido por uma matriz de ordem 3x3 que totaliza nove componentes, sendo estes:

$$\alpha_{ij} = \begin{vmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{vmatrix}. \quad (7)$$

Sendo x, y, z os índices que orientam a direção vetorial (BOYD, 2008). A título de exemplo, o termo a_{xy} associa o vetor polarização na direção x , com o vetor campo elétrico na direção y que, de modo análogo, satisfaz para os demais índices.

Segundo o estudo feito por Kleymann, em 1962 (CHAMPAGNE; BISHOP, 2003), ao trocar os índices dos termos os valores dos tensores não sofrem alteração, visto que a energia é trocada pelos campos absorvidos e o meio não as absorve durante o processo. Tal como: $a_{xz} = a_{zx}$ isto diminui o número de componentes da matriz os tensores. Logo, a polarizabilidade linear média $\langle \alpha \rangle$ será

$$\langle \alpha \rangle = \frac{a_{xx} + a_{yy} + a_{zz}}{3}. \quad (8)$$

Campos elétricos intensos provocam fenômenos com resposta não linear (P_{NL}) dados por:

$$\mathbf{P}_{NL} = \epsilon_0(\boldsymbol{\beta}\mathbf{E}^2 + \boldsymbol{\gamma}\mathbf{E}^3 + \dots), \quad (9)$$

β, γ são tensores de primeira hiperpolarizabilidade, β de segunda hiperpolarizabilidade e γ podem se associar com os parâmetros macroscópicos de susceptibilidade óptica não linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$ e terceira ordem $\chi^{(3)}$, nessa ordem.

O tensor β de segunda ordem (3x3x3) se estabelece com 27 componentes e um campo elétrico resultante elevado ao quadrado. Neste caso, dois vetores correspondentes ao campo elétrico (E_J, E_K) interagem entre si com o vetor polarização. A magnitude do tensor β representa a intensidade do processo de segunda ordem, sendo este responsável pelos fenômenos de geração do segundo harmônico e outros. Desse modo, a equação matricial que representa o tensor em questão é:

$$\beta_{i,j,k} = \begin{vmatrix} \beta_{xxx} & \beta_{xxy} & \beta_{xxz} & \beta_{xyz} & \beta_{xyy} & \beta_{xyz} & \beta_{xzx} & \beta_{xzy} & \beta_{xzz} \\ \beta_{yxx} & \beta_{yyx} & \beta_{yyz} & \beta_{yyx} & \beta_{yyy} & \beta_{yyz} & \beta_{yzx} & \beta_{yzy} & \beta_{yzz} \\ \beta_{zxx} & \beta_{zxy} & \beta_{zxx} & \beta_{zyx} & \beta_{zyy} & \beta_{zyx} & \beta_{zxx} & \beta_{zzy} & \beta_{zzz} \end{vmatrix}. \quad (10)$$

Assim, a primeira hiperpolarizabilidade β definida em módulo é:

$$\beta_{total} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}, \quad (11)$$

Tal como β_x representa o vetor polarização correlacionado a dois vetores de campo elétrico na direção x , os demais (β_y, β_z) seguem de forma idêntica.

Genericamente, temos o tensor β_i :

$$\beta_i = \frac{1}{3} \sum_{j=x,y,z} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}). \quad (12)$$

Outra vez, aplicando o estudo de Kleymann nas trocas dos índices dos tensores, tem-se uma redução de 27 para 10 tensores β ($\beta_{xxx}, \beta_{xxy}, \beta_{xxz}, \beta_{xyy}, \beta_{xyz}, \beta_{xzz}, \beta_{yyy}, \beta_{yyz}, \beta_{yzz}, \beta_{zzz}$) (KLEINMAN, 1962).

O γ é um tensor de terceira ordem (3x3x3x3) com 81 componentes e relaciona o vetor polarização com o campo elétrico ao cubo. Mais uma vez usando a simetria de Kleymann os tensores diminuem de 81 para 15 componentes. A grandeza desse tensor está associada ao processo não linear de segunda ordem e terceira ordem com variações de polarização duplicando a frequência do campo elétrico incidente. Assim, o tensor γ pode ser dado pela equação:

$$\gamma_{i,j,k} = \begin{bmatrix} \gamma_{xxy} & \gamma_{xxy} & \gamma_{xxz} & \gamma_{xyx} & \gamma_{xyy} & \gamma_{xyz} & \gamma_{xzx} & \gamma_{xxz} & \gamma_{xxz} \\ \gamma_{xyx} & \gamma_{xyx} & \gamma_{xyz} & \gamma_{xyx} & \gamma_{xyy} & \gamma_{xyz} & \gamma_{xyx} & \gamma_{xyz} & \gamma_{xyx} \\ \gamma_{xzx} & \gamma_{xzx} & \gamma_{xxz} & \gamma_{xzy} & \gamma_{xzy} & \gamma_{xzy} & \gamma_{xzx} & \gamma_{xzy} & \gamma_{xzx} \\ \gamma_{yxx} & \gamma_{yxx} & \gamma_{yxx} & \gamma_{yxy} & \gamma_{yxy} & \gamma_{yxy} & \gamma_{yxx} & \gamma_{yxy} & \gamma_{yxx} \\ \gamma_{yyx} & \gamma_{yyx} & \gamma_{yyx} & \gamma_{yyx} & \gamma_{yyy} & \gamma_{yyz} & \gamma_{yyx} & \gamma_{yyz} & \gamma_{yyx} \\ \gamma_{yzx} & \gamma_{yzx} & \gamma_{yzx} & \gamma_{zyx} & \gamma_{zyy} & \gamma_{zyz} & \gamma_{yzx} & \gamma_{zyz} & \gamma_{yzx} \\ \gamma_{zxx} & \gamma_{zxx} & \gamma_{zxx} & \gamma_{zxy} & \gamma_{zxy} & \gamma_{zxy} & \gamma_{zxx} & \gamma_{zxy} & \gamma_{zxx} \\ \gamma_{zyx} & \gamma_{zyx} & \gamma_{zyx} & \gamma_{zyx} & \gamma_{zyy} & \gamma_{zyz} & \gamma_{zyx} & \gamma_{zyz} & \gamma_{zyx} \\ \gamma_{zzx} & \gamma_{zzx} & \gamma_{zzx} & \gamma_{zzy} & \gamma_{zzy} & \gamma_{zzy} & \gamma_{zzx} & \gamma_{zzy} & \gamma_{zzx} \end{bmatrix}. \quad (13)$$

A terceira hiperpolarizabilidade γ tem equação dada por:

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{15} \sum_{ij=x,y,z} (\gamma_{iij} + \gamma_{iji} + \gamma_{ijj}). \quad (14)$$

Novamente a troca dos índices não altera os valores dos tensores ($\gamma_{iij} = \gamma_{iji} = \gamma_{ijj}$), conforme Kleymann. Fica claro que tensores de maior ordem são os que determinam a geração do segundo harmônico e remete à relação entre o campo elétrico incidente e a polarização (BOYD, 2008). Ao agir sobre um material, o campo elétrico tem sua componente definida por:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - \kappa x), \quad (15)$$

onde E_0 é a amplitude do vetor campo elétrico, κ representa o número de ondas ($\kappa = 2\pi/\lambda$), λ o comprimento da onda do vetor campo elétrico, ω refere-se a frequência angular, x e t mostram os vínculos espacial e temporal do campo elétrico (BOYD, 2008).

Ao manipular a equação 9 usando as identidades trigonométricas, tem-se a polarização descrita por:

$$P_{NL} = \left[\frac{1}{2} \varepsilon_0 \beta E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2\kappa x)] + \varepsilon_0 \gamma E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t - \kappa x) + \frac{1}{4} (3\omega t - 3\kappa x) \right] + \dots \right]. \quad (16)$$

A equação (16) ampliada comprova que a polarização é responsável pelos fenômenos da geração do segundo e terceiro harmônico com dependência direta do campo elétrico incidente, dobrando ou triplicando as frequências (RIPAULT *et al.*, 2013).

Em alguns materiais, como os anisotrópicos (aqueles cujas propriedades variam com a direção considerada), o vetor campo elétrico e a polarização se divergem, neste caso, a polarização será expressa por:

$$P_{NL} = \varepsilon_0 (\beta E_J E_K + \gamma E_J E_K E_L + \dots). \quad (17)$$

Cada uma das direções das componentes da polarização e do campo elétrico estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1- Relação entre os tensores, e a direção entre componentes e índices

Tensor	Componente (P _i)	Componente (E)	Índice J	Índice K	Índice L
α	$i(x, y, z)$	E_J	(x, y, z)	-	-
β	$i(x, y, z)$	$E_J E_K$	(x, y, z)	(x, y, z)	-
γ	$i(x, y, z)$	$E_J E_K E_L$	(x, y, z)	(x, y, z)	(x, y, z)

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

De modo que a polarização total seja:

$$\mathbf{P} = \boldsymbol{\mu} + \alpha_{ij}\mathbf{E}_j + \beta_{ijk}\mathbf{E}_j\mathbf{E}_k + \gamma_{ijkl}\mathbf{E}_j\mathbf{E}_k\mathbf{E}_l, \quad (18)$$

o momento de dipolo $\vec{\mu}$ está inserido no termo P caracterizando uma distorção na nuvem eletrônica independente da intensidade do campo elétrico aplicado (BOYD, 2008). Mediante os argumentos apresentados, o módulo do momento de dipolo $\vec{\mu}$ e suas componentes podem ser representados por:

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}, \quad (19)$$

sendo cada termo do vetor momento de dipolo dado nas componentes e direção respectivamente iguais a x, y, z (CHAMPAGNE; BISHOP, 2003).

2.5.2 Polarização de segunda Ordem

A polarização de segunda ordem está relacionada com os efeitos do tipo soma e diferença de frequências, geração do segundo harmônico (SHG) e o efeito Pockels.

A geração do segundo harmônico é um processo óptico não linear de segunda ordem que ocorre quando dois fótons com a mesma frequência interagem com o meio não linear e se combinam para gerar um fóton com o dobro da energia e metade do comprimento de onda (JANJUA *et al.*, 2009).

O efeito Pockels, por sua vez, é uma propriedade intrínseca do material que depende do tensor de susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$, que é um parâmetro macroscópico da primeira hiperpolarizabilidade molecular β . Este efeito é proporcional ao campo elétrico aplicado, ocorre em meios não centrossimétricos, e faz o índice de refração variar linearmente com o campo elétrico lento e variável. É notado a partir de uma distribuição de carga, causada pelo campo elétrico incidente.

Um feixe de luz ao incidir sobre o meio óptico não linear caracterizado pela susceptibilidade não linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$ com duas frequências distintas (ω_1 e ω_2) pode ser representado por:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \vec{E}_2 e^{-i\omega_2 t}. \quad (20)$$

Sendo \vec{E}_1 e \vec{E}_2 a magnitude e a polarização das componentes do campo elétrico. Desse modo, reescrevendo a equação acima em termos de $\chi^{(2)}$, a polarização não linear do sistema é determinada por

$$\vec{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)} \cdot \vec{E}(t)^2. \quad (21)$$

De forma compacta, a equação da polarização linear de segunda ordem:

$$\vec{P}^{(2)}(t) = \sum_n P(\omega_n) e^{-i\omega_n t}. \quad (22)$$

Sendo que a soma ocorre tanto para as frequências ω_n positivas quanto para as negativas. Assim, os efeitos associados à polarização de segunda ordem $\chi^{(2)}$ foram obtidos a partir da resolução da equação acima, como se depreende na Tabela 2:

Tabela 2 - Efeitos relacionados à polarização de segunda ordem

Efeito	$P(\omega_i)$
Geração do segundo harmônico	$P(2\omega_1) = \chi^{(2)} E_1^2$
Geração do segundo harmônico	$P(2\omega_2) = \chi^{(2)} E_2^2$
Soma de frequências	$P(\omega_1 + \omega_2) = 2\chi^{(2)} E_1 E_2$
Diferença de frequências	$P(\omega_1 - \omega_2) = 2\chi^{(2)} E_1 E_2^*$
Retificação óptica	$P(0) = 2\chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*)$

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Estes efeitos são originários da parte real da susceptibilidade elétrica $\chi^{(2)}$ e, neles, a transição envolvida é representada por níveis virtuais, recebendo o nome de efeitos paramétricos, como é o caso da geração do segundo harmônico, com isso

não há alterações nos estados quânticos reais do material (RODRÍGUEZ *et al.*, 2007).

Embora a geração do segundo seja considerada como um processo simultâneo (ou seja, cada elétron interage simultaneamente com os dois fótons), na prática o inverso não é verdadeiro, pois os fótons não interagem com o elétron no mesmo instante. Essa defasagem temporal é permitida pelo princípio da incerteza, e é da ordem de $\hbar/\Delta E$; sendo ΔE a variação de energia entre os níveis real e virtual mais próximo (RODRÍGUEZ *et al.*, 2007).

Uma breve discussão sobre a polarização não linear associada a $\chi^{(2)}$ foi posta à vista apenas para esclarecimentos conceituais, uma vez que o foco da pesquisa foram estudos dos efeitos de terceira ordem $\chi^{(3)}$, expostos na sequência.

2.5.3 Polarização de terceira Ordem

São efeitos físicos que ocorrem na interação do campo elétrico de alta intensidade com o material podendo gerar luz, além de polarizações em frequências distintas e mudança instantânea do índice de refração do material. Popularmente mais conhecido como efeito Kerr, este é relativo à resposta de terceira ordem $\chi^{(3)}$ em meios com ou sem simetria de inversão. A magnitude do efeito Kerr é calculada utilizando componentes de um tensor de terceira ordem e seus termos relacionam com os conceitos de polarização e campo elétrico (HIGO *et al.*, 2018). Os efeitos da polarização de terceira ordem podem ser definidos pela equação:

$$\vec{P}^{(3)}(t) = \chi^{(3)} \cdot \vec{E}(t)^3. \quad (23)$$

Desse modo, o fenômeno ocorre pela ação do campo elétrico composto por três frequências distintas $(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ representadas por:

$$\vec{E}(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + E_3 e^{-i\omega_3 t} + c. c, \quad (24)$$

onde E_1, E_2, E_3 referem-se à magnitude e à polarização das componentes do campo incidente. Ao calcular $\vec{E}(t)^3$ encontra-se uma expressão com 44 componentes de frequências diferentes sendo positivas ou negativas.

Tabela 3 – Relação das frequências e seus efeitos

Efeito	Disposição das frequências
Geração do terceiro harmônico	$\omega = \omega_1 = \omega_2 = \omega_3, \omega_4 = 3\omega$
Soma de frequências	$\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$
Efeito Raman estimulado	$\omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3, \omega_1 - \omega_2 = \omega_{mg}$
Efeito Kerr	$\omega_1 = \omega_2 = -\omega_3 = \omega, \omega_4 = \omega$
Absorção de dois fótons	$\omega_1 = -\omega_3, \omega_2 = \omega, \omega_4 = \omega$

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Nitidamente a combinação dessas frequências demonstra os efeitos não lineares associados ao $\chi^{(3)}$.

Tabela 4 - Relação entre as susceptibilidades lineares e não lineares e suas aplicações

Molécula	Cristal	Processos (ONL)	Aplicações
A	$\chi^{(1)}$	refração	fibras ópticas
B	$\chi^{(2)}$	efeito Pockels	moduladores ópticos
Γ	$\chi^{(3)}$	efeito Kerr	transistores ópticos

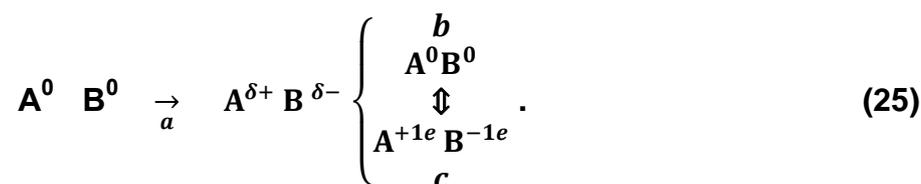
Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Todos os fenômenos exigem uma resposta rápida do material em relação à oscilação do campo elétrico incidente, tendo em vista que, a nível molecular, as contribuições para $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ resultam essencialmente da polarização das nuvens eletrônicas, sendo β e γ .

2.6 MÉTODOS DAS CARGAS PARCIAIS

Para a ciência molecular, definir carga atômica é essencial, pois muitas propriedades físico-químicas, como momento de dipolo, polarizabilidades, reatividades e teorias de propriedades estruturais moleculares estão fundamentadas

na ideia de cargas atômicas. É trivial calcular as cargas atômicas nas moléculas de interesse com o auxílio da química computacional, já que elas se correlacionam fortemente com tais propriedades. O conceito de carga atômica para a química é muito intuitivo (FONSECA GUERRA *et al.*, 2004). Conforme o esquema abaixo, quando dois átomos isolados A e B aproximam-se e formam ligação química, a carga atômica do átomo A representará a quantidade de densidade eletrônica recebida do átomo B ou perdida para ele (a). De maneira bem simplista esta representação serve para casos que envolvam ligações covalentes ou iônicas ideais. Em princípio, em uma ligação covalente ideal os dois átomos compartilham igualmente um par de elétrons sendo assim, a carga atômica resultante igual a zero para ambos, uma vez que a densidade de carga cedida por eles é equivalente à recebida (b). Em seguida, para uma ligação iônica ideal, um átomo transfere um número inteiro de elétrons para outro átomo; assim, a carga atômica é obtida pelo produto entre a quantidade de elétrons transferidos e a sua carga elementar (c).



Portanto, como grande parte das moléculas não são casos ideais, há vários formalismos para o cálculo de cargas atômicas que desafiam os químicos a encontrarem o melhor método quantitativo de cargas parciais, bem como uma possível interpretação da natureza da ligação química. As cargas parciais em átomos têm descrição puramente analítica e probabilística da distribuição eletrônica de sistemas moleculares. Isso se deve ao fato de que, na mecânica quântica, as cargas elétricas de um átomo não correspondem a uma natureza física observável, pois não há operador mecânico quântico capaz de retornar um autovalor de carga atômica. Em síntese: não é possível confrontar os valores das cargas calculados com os valores das cargas experimentais de forma direta. Todavia é possível determiná-las indiretamente a partir da medida de observáveis extremamente dependentes das cargas, tais como o momento de dipolo e as polarizabilidades (BETWEEN *et al.*, 2021).

Embora as cargas atômicas tenham caráter arbitrário, sua aplicabilidade é vasta e compõe diversos estudos, como, por exemplo:

- Prognósticos da reatividade química em processos regulados por interações eletrostáticas;
- Estudos de efeitos substituintes;
- Análises das interações intermoleculares em métodos de mecânica quântica;
- Estudo do movimento físico dos átomos e moléculas (Dinâmica Molecular);
- Simulações de Monte Carlo.

Portanto, alguns padrões mínimos são exigidos para a validação dos cálculos das cargas atômicas, quando calculados teoricamente, como, por exemplo:

- A soma das cargas de todos os átomos constituintes deve resultar na carga total da molécula;
- Elas devem refletir a simetria molecular, e serem invariantes com respeito à rotação e translação desta;
- Devem ser consistentes com a eletronegatividade atômicas e possuir interpretação física clara, sendo compatíveis com a intuição química;
- Devem ser obtidas por um método computacional de baixo custo e com menos tempo de processamento;
- As cargas devem apresentar baixa dependência do conjunto de base, ou tender a um limite bem definido quanto este tende à completudeza;
- Devem reproduzir satisfatoriamente o momento de dipolo e o potencial molecular.

Contudo, para a realização dos cálculos de cargas atômicas pontuais, os formalismos mais utilizados são os métodos semiempíricos e os *ab initio*, que abordam os fundamentos da mecânica quântica para tratar os elétrons do sistema molecular. Em virtude disso, aproximações matemáticas (Born-Oppenheimer) são necessárias como parte das soluções de contorno devido à complexidade dos cálculos que descrevem os elétrons através das funções de onda.

Existem três grupos de cargas parciais. O primeiro é resultante dos modelos clássicos e muito popular entre a comunidade científica, ficaram conhecidos como a

análise populacional de Mulliken e NBO (orbitais de ligação natural). Empregam a teoria de orbitais moleculares em termos das funções de base, as quais, nesse caso, são usadas para estender as funções de onda ou a densidade eletrônica do sistema, que apresenta forte dependência do conjunto de base (BETWEEN *et al.*, 2021).

O segundo grupo separa a densidade eletrônica em domínios atômicos dentro do espaço físico ocupado pela molécula e foi proposto por Hirshfeld e recebe o nome CM5, que é um modelo decorrente do modelo de Hirshfeld (MARENICH *et al.*, 2012).

O terceiro grupo reproduz o potencial eletrostático mediante a um ajuste matemático entre a distância das cargas atômicas da molécula e o seu núcleo. Podemos destacar nesse grupo os métodos de Chelp, ChelpG, MK (Merz-Kollman-Singh) (BETWEEN *et al.*, 2021).

De modo geral, os métodos para o cálculo teórico de cargas atômicas são discricionários e, por isso, inúmeros resultados para esses valores numéricos são encontrados segundo as diferentes metodologias. Neste trabalho destacam-se os métodos Mulliken, NBO, CM5, Hirshfeld, Chelp, ChelpG, MK.

PRIMEIRO GRUPO

2.6.1 Método Mulliken

A análise populacional de Mulliken é considerado o mais tradicional método para o cálculo de cargas atômicas parciais por razão de sua simplicidade computacional e grande popularidade entre os químicos. Este método baseia-se na teoria dos orbitais moleculares, na qual um conjunto de orbitais são estendidos por uma combinação linear, também chamada de funções base X_i , cujos coeficientes são determinados pelo método variacional de Hartree Fock. Neste caso, a população eletrônica total é separada em contribuições associadas a cada orbital molecular (CRAMER, 2004).

No método, a carga atômica do átomo é obtida pelo somatório das populações brutas de cada orbital atômico. Essas populações brutas para todos os orbitais atômicos são iguais ao número de elétrons (N) da molécula, ou seja,

$\sum_i^K N_i = N$. Desse modo, a população bruta do átomo de uma molécula e sua respectiva carga líquida pode ser calculada pela equação:

$$q_K = Z_K - N_K, \quad (26)$$

em que Z_K é a carga nuclear do átomo, K e N_K é o número de elétrons associados a esse átomo. No método de Mulliken, toda a densidade eletrônica correlacionada a um único átomo está localizada no átomo onde dada função de base atômica está centrada.

Entretanto, é notório dizer que o método possui limitações importantes que fomentaram críticas no meio científico. Em especial, um dos problemas é a divisão das populações eletrônicas de recobrimento em contribuições atômicas. Em virtude disso, a densidade eletrônica excedente se associa às integrais de sobreposição entre dois átomos vizinhos e se distribui igualmente entre os átomos da região de uma ligação química, independente das eletronegatividades dos átomos envolvidos. Tal partição dos elétrons não reflete a realidade, já que aponta falhas na obtenção do momento de dipolo quando calculado através da função de onda SCF utilizando as cargas de Mulliken (GUADAGNINI; BRUNS, 1996).

Um segundo problema significativo do método de Mulliken está na forte dependência do conjunto de base usado nos cálculos (VOITYUK; STASYUK; VYBOISHCHIKOV, 2018). Em geral, o uso de bases menores e compatíveis com o número de orbitais oferece resultados mais razoáveis. Esta limitação ocorre em razão da densidade eletrônica ser projetada diretamente nas funções de base. Com isso, a carga parcial que pertence a um orbital atômico específico pode influenciar na carga total do outro átomo vizinho, aumentando a carga do mesmo, o que pode levar a resultados indesejáveis. Além disso, há registros de casos na análise populacional de Mulliken que apresentaram resultados inconsistentes com o princípio de Pauling, atribuindo menos que zero ou mais que dois elétrons por orbital (BETWEEN *et al.*, 2021). Com o intuito de reduzir as limitações do método da análise populacional de Mulliken inúmeras estratégias foram usadas para melhorar o método original, porém nenhum obteve sucesso expressivo. O método mais divulgado foi a análise populacional natural de Weinhold e Reed, o qual utilizava um

procedimento mais amplo de partição de densidade eletrônica (BETWEEN *et al.*, 2021).

2.6.2 NBO/NPA

A carga NBO (orbitais de ligação natural) é outro método de análise populacional de carga em moléculas. Baseia-se em orbitais de ligação natural, sendo muito usado não só em estudos de estrutura eletrônica como também em de transferências de elétrons.

Apresentado por Weinstock, Weinhold e Reed (BETWEEN *et al.*, 2021), nesta análise NBO, as bases dos orbitais atômicos (AO'S) são ortonormalizados de tal forma que sua localização permite formar de um a dois orbitais centrais chamados de orbitais de ligação natural (NAO's). Com isso, esses orbitais classificados como orbitais de valência, ou orbitais de núcleo, são capazes de proporcionar uma função de onda mais aproximada que represente o modelo de ligação proposto por Lewis. A este respeito, a carga NBO, além de fornecer o formato de orbitais moleculares, ainda esclarece como ocorrem as ligações e interações entre os átomos nas moléculas a partir da matriz de densidade eletrônica de um elétron (CHAMPAGNE *et al.*, 2013).

Como os orbitais (NAO's) são ortonormais, eles acabam envolvendo completamente todo espaço da base de orbitais (geralmente não ortonormais). Estas populações naturais ficam intrinsecamente positivas e a soma concede corretamente o número de elétrons do sistema. Com efeito, os (NAO's) são peculiares à função de onda e não dependem da escolha do conjunto de bases orbitais, sendo pouco sensíveis às variações do tamanho do conjunto de base. Assim, o método NBO inibe falhas do método de Mulliken, com as vantagens de ser de baixo custo computacional (CRAMER, 2004).

SEGUNDO GRUPO

2.6.3 Método de Análise via Hirshfeld

O método recebeu este nome em homenagem a F.L.Hirshfeld. É pautado na densidade eletrônica molecular. Inicialmente considera-se a densidade eletrônica de uma "promolécula", constituída por átomos neutros e esfericamente simétricos localizados nas mesmas posições (coordenadas) dos átomos da molécula real de interesse (MAO, 2014). As cargas atômicas são calculadas levando em conta que a densidade eletrônica em determinado ponto é compartilhada pelos átomos envolventes de acordo com a distância entre esse ponto e o núcleo de cada átomo. Assim, a participação de cada átomo é analisada considerando a densidade do átomo isolado na molécula real a uma distância do núcleo correspondente à distância entre o ponto e o núcleo desse átomo (BETWEEN *et al.*, 2021).

A carga atômica q_A de Hirshfeld de um átomo A é determinada pela equação:

$$q_A(\mathbf{r}) = Z_A - \int \frac{\rho_A^0(\mathbf{r})}{\sum A \rho_A^0(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (27)$$

onde Z_A é o número atômico A, $\rho_A^0(\mathbf{r})$ corresponde à densidade eletrônica do átomo isolado A, e $\sum A \rho_A^0(\mathbf{r})$ refere-se à densidade eletrônica da promolécula.

Na literatura encontramos que, geralmente, as cargas de Hirshfeld são muito pequenas e que podem se aproximar de zero, fato explicado pela forma do cálculo em considerar que o átomo na molécula é equivalente ao átomo isolado. O método não necessita de funções de base, sendo essencial para determinar propriedades moleculares que dependem da redistribuição da densidade de ligação.

2.6.4 Modelo CM5

Na modelagem molecular o que se almeja é uma representação simples e eficiente da distribuição de carga molecular. Entretanto, ao utilizarmos apenas o método de Hirshfeld, o momento de dipolo não reproduz as cargas parciais da molécula com precisão e conseqüentemente pode ser depreciado. Diante desse

contexto, surge a extensão de cargas parciais, que são as CM5 oriundas do mapeamento da análise populacional de Hirshfeld. Tal mapeamento é delineado por parametrizações, a fim de reproduzir corretamente o momento de dipolo, uma característica fortemente dependente das cargas. Este modelo de cargas entrega resultados de momento dipolo superiores ao modelo de carga de Mulliken, NBO e Hirshfeld, pois são mais estáveis e refinam muito bem as interações moleculares. As cargas parciais no modelo CM5 para uma molécula são definidas pelas equações seguintes:

$$\mathbf{q}_k^{\text{CM5}} = \mathbf{q}_k^{\text{HPA}} + \sum_{k \neq k'} \mathbf{T}_{kk'} \mathbf{B}_{kk'} , \quad (28)$$

$$\mathbf{B}_{kk'} = \exp[-\alpha(\mathbf{r}_{kk'} - \mathbf{R}_{zk} - \mathbf{R}_{zk})], \quad (29)$$

onde q_k^{CM5} e q_k^{HPA} são, respectivamente, a carga CM5 e a carga de Hirshfeld de um átomo k ; e a distância entre dois átomos k e k' é dada por $r_{kk'}$. As grandezas α e $T_{kk'}$ são parâmetros a serem definidos. Uma série de valores de momentos de dipolo de 614 estruturas moleculares na fase gasosa são utilizados como parâmetros para o modelo CM5. Tal modelo é admissível por todos os elementos químicos em solução ou fase gasosa e por qualquer molécula carregada ou neutra (MARENICH *et al.*, 2012).

Nota-se a independência do conjunto de funções de base e, portanto, pode-se usar conjunto de bases maiores, melhorando substancialmente os outros modelos de cargas derivados CM_x e aqueles sensíveis à função de base. Além disso, não há dependência conformacional e nem restrições para átomos internos, ditos enterrados, como nas cargas parciais, decorrente de potencial eletrostático. Este modelo de cargas parciais pode ser usado concomitantemente às teorias de estruturas eletrônicas como Hartree- Fock, DFT e outros métodos associados à função de onda desde que se tenha uma distribuição de carga eletrônica adequada (MARENICH *et al.*, 2012).

2.6.5 Cargas atômicas derivadas: CHELP, CHELPG e MK

Com o fulcro de superar as limitações associadas à análise populacional de Mulliken, surge um grupo de métodos para o cálculo de cargas pontuais, as quais devem espelhar da melhor maneira possível o potencial eletrostático molecular (MEP).

Este potencial eletrostático é um observável quântico que, além de ser obtido experimentalmente, também pode ser calculado através de uma amostragem de pontos colocados no espaço ao redor da molécula e além da superfície de Van der Walls (GUADAGNINI; BRUNS, 1996).

O potencial molecular é definido como a força eletrostática que age sobre uma carga unitária e positiva em determinado ponto \vec{r} da molécula:

$$V_q(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_p - \vec{R}_A|} - \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}_p - \vec{r}|}, \quad (30)$$

em que Z_A é a carga do núcleo A, localizado na posição R_A e $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica total. O primeiro termo da equação (30) representa a contribuição dos núcleos para o potencial eletrostático total cujo potencial de repulsão entre as cargas pontuais Z_A e a carga unitária \vec{r}_p se depreende da lei de Coulomb. Já o segundo termo representa o potencial eletrostático de atração que envolve a distribuição de cargas eletrônicas em todo o espaço e a carga unitária positiva \vec{r}_p . Pelos métodos *ab initio* ou semiempíricos a função de onda é calculada para o sistema e, conseqüentemente, o potencial eletrostático quântico facilmente obtido. Além disso, o potencial eletrostático pode ser aproximado, segundo a lei de Coulomb, através do uso das cargas atômicas pontuais pela expressão.

$$V_i^c = \sum_{j=1}^M \frac{q_j}{r_{ij}}. \quad (31)$$

Na equação (31), as cargas atômicas são definidas de tal forma a reproduzir o potencial eletrostático V_i usando os métodos dos mínimos quadrados. Este ajuste de mínimos quadrados se faz necessário para minimizar a soma:

$$\sum_{j=1}^L (V_i^q - V_i^r). \quad (32)$$

Para aprimorar o ajuste, utiliza-se o desvio médio quadrático (RMS);

$$RMS = \sqrt{\frac{\Delta}{N_p}}, \quad (33)$$

sendo N_p o número de ponto usado na determinação do potencial eletrostático. Os pontos escolhidos para o cálculo do potencial eletrostático não podem estar muito próximos ao núcleo, pois nessas localidades os resultados serão predominantemente positivos. Por isso, escolhem-se pontos em camadas que estejam fora da superfície de Van der Waals da molécula e que possibilitem ajustes toleráveis para o número de camadas, para a distância entre a camada mais interna e a superfície molecular e para a distância entre a separação dos pontos na malha. Originalmente, usa-se 1 ponto por \AA^2 em quatro camadas situadas à distância de 1.4, 1.6, 1.8, e 2.0 vezes maior que o raio de Van der Waals (GUADAGNINI; BRUNS, 1996).

Ocasionalmente, a densidade eletrônica ao redor do núcleo pode se encontrar polarizada, o que compromete a qualidade do ajuste de mínimos quadráticos no cálculo das cargas pontuais. Mediante esse problema se faz necessário acrescentar sítios de carga não centrados em átomos, como uma solução de contorno para facilitar a reprodução do potencial eletrostático (GUADAGNINI; BRUNS, 1996). Estas cargas atômicas são denominadas de cargas derivadas e as diversas formas de delinear os pontos ao redor da molécula resultaram em diferentes métodos. Dentre eles destacam-se os métodos de cálculo de carga atômicas Chelp, ChelpG e Merz-Sing-Kollman (MK) que serão detalhados a seguir.

2.6.6 Cargas derivadas Chelp

O método Chelp (*Charges from Electrostatic Potential*) é o mais público modelo de cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático e foi apresentado por Chirlian e Francl (SIGFRIDSSON; RYDE, 1998). O princípio Chelp seleciona dentro da região que está a 3 \AA da superfície do raio de Walls, 14 pontos simétricos para cada átomo em camadas esféricas separadas por 1 \AA no entorno da molécula e exclui os pontos situados dentro do raio de Van der Waals de qualquer átomo devido às grandes distorções da nuvem eletrônica causada pela proximidade com o núcleo. Por ser uma malha regular de pontos escolhidos para essa amostragem, ela apresenta variação rotacional das cargas atômicas, o que denota resultados insatisfatórios para as análises conformacionais.

2.6.7 Cargas derivadas ChelpG

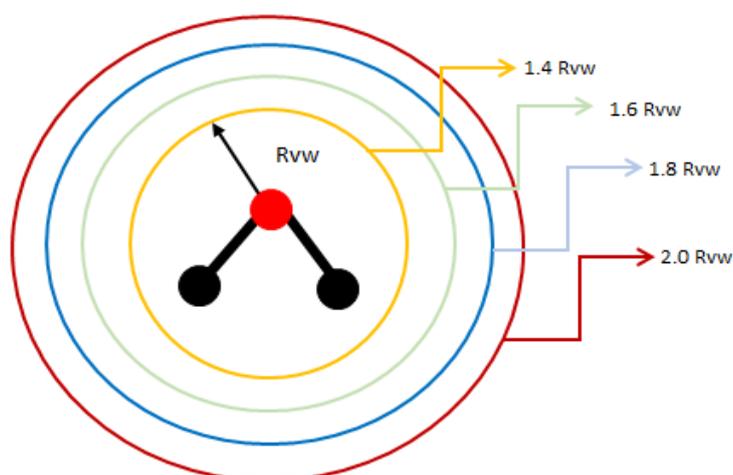
A carga ChelpG (*Charges from Electrostatic Potential Grid based*) é um método mais sofisticado de escolha para a distribuição de pontos. Tem como objetivo minimizar a deficiência do método Chelp e foi proposto por Breneman e Wiberg (SIGFRIDSSON; RYDE, 1998). Preliminarmente, o potencial é calculado em um *grid* cúbico espaçado, cujas dimensões da amostragem são escolhidas de tal forma que, a molécula esteja localizada no centro do *grid* cubico a $2,8 \text{ \AA}$. Por padrão os pontos distam igualmente um do outro a $0,3 \text{ \AA}$. Assim, as cargas são ajustadas com o objetivo de manter a carga total da molécula. Este método consegue descrever com eficiência as propriedades físicas e químicas de uma molécula, como momento de dipolo e as hiperpolarizabilidades (MAO, 2014).

2.6.8 Cargas derivadas MK

O método Merz-Sing-Kollman (Mk) é considerado um modelo padrão por representar muito bem os momentos de multipolo e potenciais eletrostáticos (SINGH; KOLLMAN, 1984). Singh e Kollman propuseram um modelo de ajuste de

cargas atômicas capaz de reproduzir o potencial eletrostático (MEP) em pontos específicos em volta do sistema. Primeiramente, o MEP é calculado para pontos escolhidos aleatoriamente e localizados em 4 camadas construídas nos moldes de cascas esféricas concêntricas em torno de cada átomo com raio maior que o de Van der Walls. Estes pontos estão à distância de 1.4, 1.6, 1.8, e 2.0 do raio de Van der Walls constituintes da molécula, com a densidade por camada variando entre 1 a 5 pontos por Å, totalizando entre 200 a 300 pontos por molécula, como ilustra a figura 6.

Figura 6 - Esquema dos raios de Van der Walls em uma molécula



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

Depois, o potencial eletrostático é avaliado em cada camada e, em seguida, é feito um ajuste de cargas que melhor represente o MEP, criando alguns vínculos de ajuste. Um deles é que a carga total seja igual à carga líquida da molécula (SINGH; KOLLMAN, 1984).

2.6.9 Comparação entre os métodos Chelp, ChelpG e Mk

A disparidade entre os métodos Chelp, ChelpG e Mk está no cálculo das cargas obtidas via Chelp. Apresentam valores distintos de acordo com a conformação da molécula, uma vez que os pontos escolhidos para o cálculo inicial do potencial eletrostático são fixos e estão à mesma distância em relação ao raio de

Van der Walls. Já os métodos ChelpG e Mk são mais refinados por corrigirem parte dessa variação encontrada nos resultados via Chelp. De acordo com a literatura, todas as cargas derivadas do potencial eletrostático geram resultados melhores que aqueles calculados pelo método Mulliken (BETWEEN *et al.*, 2021).

3 METODOLOGIA E MATERIAIS

Nesta seção são apresentados a sintetização da estrutura de 3MPNP e 4 MPMS com abordagem de supermolécula, bem como os parâmetros que foram empregados com o objetivo de obter as propriedades ópticas não lineares de terceira ordem.

3.1 OS CRISTAIS E SUA SINTETIZAÇÃO

O primeiro composto ($C_{16}H_{13}O_3N$) biologicamente pertence à família dos compostos orgânicos fitoalexinas, produzidas durante a biossíntese de flavonoides. São moléculas de cadeia aberta, possuem dois anéis aromáticos conectados por 3 carbonos, formando a configuração eletrônica. São cetonas α , β -insaturadas, onde um anel aromático liga-se a carbonila (anel A) e o outro ao carbono β da função olefínica (anel B), (TAIZ; ZEIGER, 2002), conforme a figura 7

Figura 7 – Estrutura simplificada dos compostos de chalconas



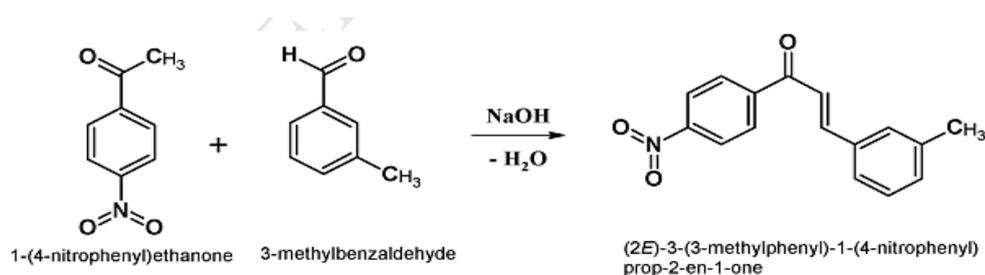
Fonte: (TAIZ; ZEIGER, 2002)

Esses compostos têm notável organização estrutural, o que confere uma pigmentação de cor amarela às pétalas de algumas plantas de uso medicinal. Também podem ser encontrados em caules, raízes, folhas, frutos e sementes (FONSECA, 2012). Além da sua vasta aplicabilidade industrial, as chalconas são amplamente estudadas devido a suas aplicações em fármacos, tais como anti-inflamatórios, bactericidas, fungicidas e antivirais (BHAKUNI; CHATURVEDI, 1984). Também têm uso, por exemplo, como aditivo alimentar (adoçante no Japão).

No preparo das chalconas, a condensação de Claisen-Schmidt é a mais empregada. Essa técnica utiliza catalisadores, reações moderadas e solventes simples, capazes de combinar reagentes que facilitam a sintetização com enorme diversidade estrutural (VIEIRA; PAIXÃO; CORRÊA, 2012). Os solventes regularmente usados são o metanol e o etanol, os quais são responsáveis pela reação Claisen-Schmidt já que catalizam os derivados de acetofenona e benzaldeídos para formar uma cetona α, β insaturada (SOUZA, 2019).

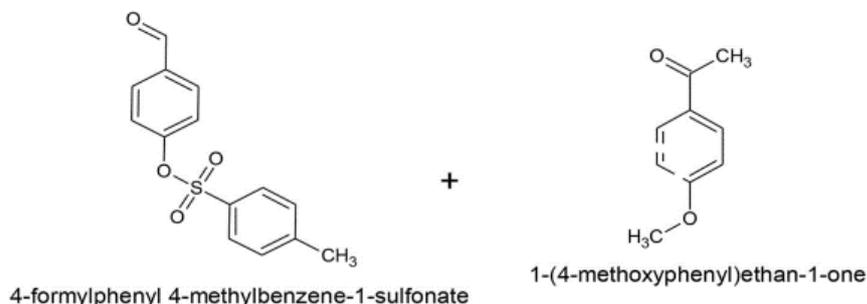
Com relação à sintetização da 3MPNP, foram usados 0,01mols de 1-(4nitrofenil) etenona e 0,01mols de metilbenzaldeído dissolvidos em 40 ml de metanol durante a agitação molecular contínua realizada por agitador magnético. Logo após, adicionou-se lentamente 1 ml de hidróxido de sódio (NaOH) a 20% mantendo-se a agitação por 3 horas. Em um béquer com água gelada, a mistura foi reservada certo tempo. Posteriormente, pelo processo de filtração, a mistura inicial foi separada, seca e recristalizada em acetona (PRABHU *et al.*, 2017). A figura 8 resume o processo da síntese:

Figura 8 – Esquema de síntese de 3MPNP



Fonte: (VINAYA *et al.*, 2019)

O segundo composto orgânico 4-((1 E)-3-(4-metoxifenil)-3-oxoprop-1-en-1-il)fenil 4-metilbenzeno-1-sulfonato tem fórmula molecular C₂₃H₂₀O₅S e foi preparado a partir de dois produtos químicos. Utilizou-se, para formar a solução, 0,015 mol de 4-formil-fenil-4-metil-1-sulfonato e 0,015 mol de 4 metoxi acetofenona em etanol com adição de 15% de NaOH. A mistura foi agitada durante 5 horas e posteriormente derramada em água gelada. Através do processo de filtração, o produto final passou por um processo de recristalização persistente. Os monocristais resultantes foram obtidos pelo método de evaporação do solvente.

Figura 9 - Esquema de síntese de 4MPMS

Fonte: (VINAYA *et al.*, 2019)

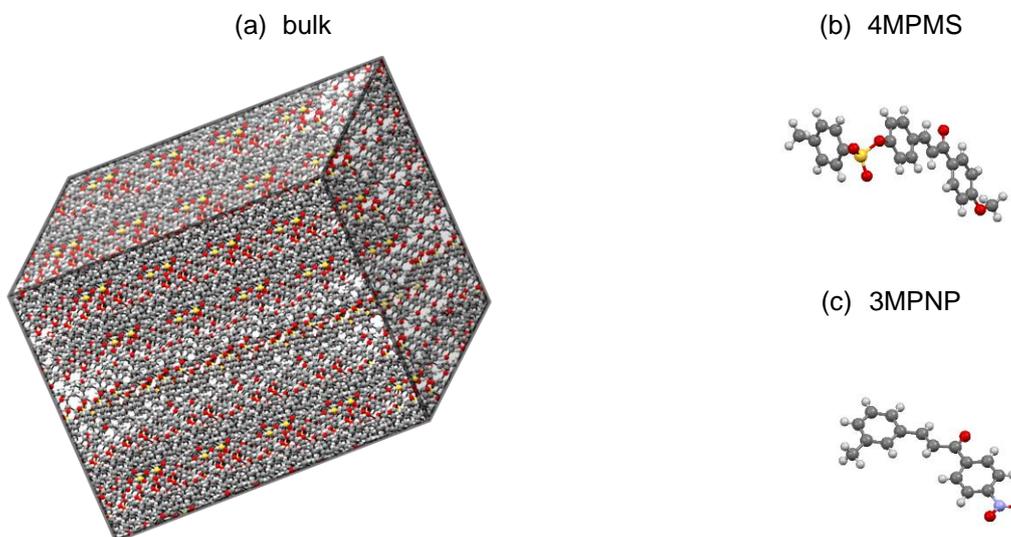
As duas chalconas sintetizadas apresentam-se como dois compostos riquíssimos e interessantes para estimar os valores de polarizabilidades e hiperpolarizabilidades, em razão da fácil adaptabilidade em acrescentar grupos doadores e receptores, além da praticidade para a síntese. Entretanto, é notório que apresentam propriedades ópticas não lineares, com geração do segundo harmônico, por causa da distribuição dos elétrons nos subníveis (MELO *et al.*, 2006).

3.2 PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS

Na literatura encontramos diversos resultados experimentais para distâncias interatômicas e valores angulares para a estrutura da Chalcona. Em muitos casos, elas aparecem associadas a grupos de funcionais com o objetivo de verificar o efeito que esses doadores e receptores provocam nos resultados das hiperpolarizabilidades. É importante salientar que a simetria e os parâmetros da cela unitária determinam toda a estrutura cristalina da molécula de estudo.

Assim o cálculo das propriedades físicas macroscópicas do cristal é determinado pelos vários componentes dos tensores $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ que permanecem inalterados mediante as várias conformações simétricas do sistema cristalino.

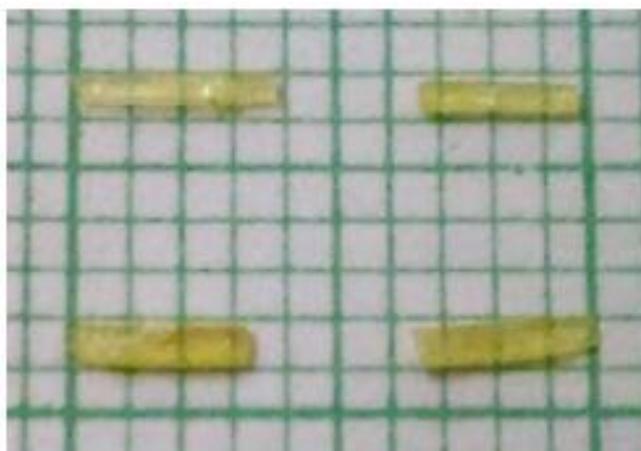
Figura 10 – Representação de (a) bulk; (b) 4MPMS; (c) 3MPNP



Fonte: (Elaborado pela autora, 2023)

3.2.1 A molécula (2E)-3-(3 metilfenil-1-(-4-nitrofenil)prop2-en-ona (3MPNP)

A chalcona foi sintetizada e cristalizada seguindo a técnica de evaporação lenta de solvente a 122°C; foi otimizada geometricamente nos funcionais B3LYP e CAM-B3LYP usando-se as funções de base 6-311++G(d). A estrutura 3MPNP cristalizou-se no sistema monoclinico, que pertence ao grupo espacial centrossimétrico $P2_1/C$. Este composto possui 4 unidades assimétricas na cela unitária ($Z=4$), representada na Figura 11.

Figura 11 – Cristais de 3MPNP

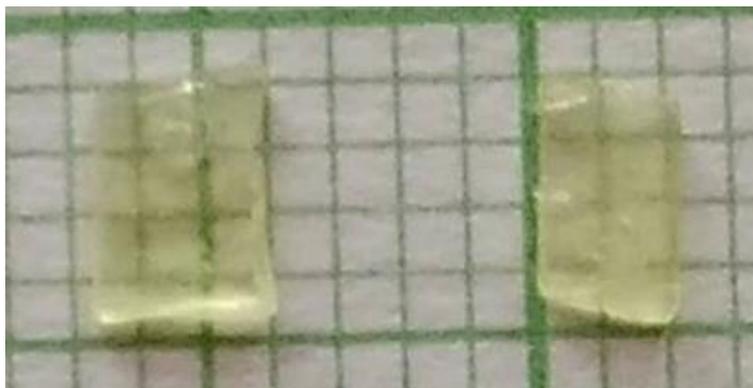
Fonte: (PRABHU *et al.*, 2017) .

Com os parâmetros $a = 6,9246 \text{ \AA}$, $b = 24739 \text{ \AA}$, $c = 7,9590 \text{ \AA}$ e ângulos interaxiais $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 97,153^\circ$ e volume $V = 1352,8 \text{ \AA}^3$ (PRABHU *et al.*, 2017). A configuração E mais estável está na ligação de dupla C8 = C9 de comprimento 1329 \AA e ângulo de torção C₇-C₈-C₉-C₁₀ igual a $179,2^\circ$. Os átomos de ponte de propenona O₁, C₇, C₈ e C₉ têm ângulo de torção de 54° e praticamente estão no mesmo plano. A molécula classifica-se geometricamente como não planar e apresenta ângulo diedro entre os dois anéis 4 nitrofenil e 3 metilfenil de $11,19^\circ$.

3.2.2 A molécula 4-((1 E)-3-(4-metoxifenil)-3-oxoprop-1-en-1-il)fenil 4-metilbenzeno-1-sulfonato (4MPMS)

O derivado de chalcona 4MPMS cristalizou-se a 158° por evaporação de solvente e foi otimizado geometricamente nos funcionais B3LYP e CAM-B3LYP, usando-se as funções de base 6-311++G(d). A estrutura no sistema triclinico pertencente ao grupo espacial $P\bar{1}$. Este composto possui 2 unidades assimétricas na cela unitária ($Z=2$) representada na Figura 12. Os parâmetros da cela unitária e seus ângulos foram determinados da seguinte forma: $a = 7,843 \text{ \AA}$, $b = 9,990 \text{ \AA}$ e $c = 13,405 \text{ \AA}$; $\alpha = 97,254^\circ$, $\beta = 102,408^\circ$, $\gamma = 101,519^\circ$ e $V = 989,45 \text{ \AA}^3$.

Figura 12 - Cristais de 4MPMS



Fonte: (VINAYA *et al.*, 2019) .

3.3 O ESTUDO COMPUTACIONAL

Para o cálculo das propriedades ópticas não lineares, foi utilizado o método DFT com os conjuntos de funções de base 6-311G(d) e 6-311++G(d) pelas vantagens de menor custo. Essa escolha do conjunto de funções de base justifica-se por ser o mais usual, além de apresentar resultados satisfatórios, já apresentados na literatura. Para o empacotamento do derivado da chalcona 3MPNP, utilizou-se um bulk em tamanho 17x17x17, de 4.913 celas unitárias, em cada uma havendo 4 unidades assimétricas e 33 átomos, tendo como resultado uma caixa com 648.516 átomos. De igual modo, no bulk de dimensões 17x17x17 do derivado da chalcona 4MPMS obteve-se um total de 4.913 celas unitárias, cada cela unitária dispondo de 2 unidades assimétricas e 49 átomos, tendo como resultado uma caixa com 481.474 átomos.

A unidade assimétrica de cada cristal foi envolvida por um campo vizinho de polarização devido às moléculas circundantes serem tratadas como cargas pontuais. Estas cargas ficaram sujeitas às unidades assimétricas da cela e, pelo processo iterativo de cargas atômicas parciais, as propriedades físicas não lineares foram calculadas a partir da molécula isolada de chalcona. A contar desse momento, outros cálculos foram realizados com a inclusão eletrostática, a fim de alcançar novos valores para as cargas atômicas, até que o momento de dipolo centralizasse no cristal investigado através de várias repetições do processo.

3.4 PROCESSO ITERATIVO E A CONVERGÊNCIA DO MOMENTO DE DIPOLO

Os métodos iterativos para os cálculos de uma determinada propriedade ou funcionalidade físico-química pretendem encontrar aproximações matemáticas suficientes para a solução de um sistema molecular. Ao realizar sucessivas iterações com abordagem supermolécula, podemos encontrar informações importantes que estão armazenadas nos átomos, nas ligações, nas conformações e na topologia de moléculas de interesse. Ainda que a molécula carregue essas informações físico-químicas, para averiguá-las são necessárias estruturas cristalinas simples ou mais complexas capazes de oferecer de forma seletiva ou específica as propriedades desejáveis. Na abordagem de supermolécula desta pesquisa, utilizou-se a molécula 3MPNP cristalizada no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/C$ sem simetria de inversão. Os cristais 3MPNP e 4MPMS foram envolvidos por uma caixa com a configuração 17x17x17 para que, as propriedades elétricas fossem calculadas para essa fração dos cristais. Deste modo, o processamento das informações, como o efeito das interações, pôde ser obtido para a molécula isolada. Durante o processo iterativo de polarização a molécula isolada foi tratada de forma direta com intuito de determinar as propriedades elétricas para a molécula envolvida, sendo os demais átomos vistos como ponto de cargas.

Inicialmente, a carga elétrica da molécula isolada é estabelecida pelo ajuste de potencial eletrostático via ChelpG. Logo após, cada átomo vizinho à molécula isolada é substituído pelas cargas parciais calculadas previamente.

E pelo processo iterativo repetitivo de cálculo, novas cargas atômicas parciais são colocadas nas posições nucleares de cada átomo vizinho à unidade assimétrica central e substituída, a cada fase. Uma nova fase inicia-se após a convergência das cargas parciais e do momento de dipolo. Sua aplicabilidade em cristais, usando a abordagem de supermolécula e polarização eletrostática, é conveniente devido à rápida convergência do momento de dipolo ao longo do processo iterativo. Dessa forma, calcularam-se as polarizabilidades e as hiperpolarizabilidades de terceira ordem $\chi^{(3)}$ por meio dos três grupos de carga distintos, a fim de avaliar se esses

grupos de carga exercem influência no cálculo da propriedade elétrica de terceira ordem.

Todos os cálculos foram realizados com programa computacional Gaussian utilizando o cluster do Grupo de Química Teórica Estrutural de Anápolis-Goiás (QTEA), situado no câmpus Central de Anápolis da Universidade Estadual de Goiás.

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nesta seção, serão apresentados os fundamentos teóricos para a obtenção da propriedade macroscópica de terceira ordem, usando a abordagem de supermolécula. Dentre os resultados obtidos, estão, para a segunda hiperpolarizabilidade, o índice de refração, a polarizabilidade linear e o momento de dipolo para os cristais: 3-(3 metilfenil-1-(-4-nitrofenil)prop2-en-ona (3MPNP) e 4-((1 E)-3-(4-metoxifenil)-3-oxoprop-1-en-1-il)fenil4-metilbenzo-1-sulfonato (4MPMS).

Com base no objetivo do estudo, o ponto de partida foram as moléculas isoladas, usando a função de base polarizada 6-311G(d) e difusa 6-311G++(d); em seguida as moléculas envolvidas por sete modelos de cargas, cujas contribuições destacamos para a obtenção das propriedades físicas investigadas. Desta forma, o valor experimental foi levado em conta na discussão com intuito de validar os resultados teóricos mais próximos. Os valores de referência experimental podem ser encontrados em (PRABHU *et al.*, 2017) para 3MPNP e 4MPMS (VINAYA *et al.*, 2019).

4.1 HIPERPOLARIZABILIDADE DE TERCEIRA ORDEM (χ^3)

Os resultados obtidos nas tabelas 5 e 7 corroboram com a propriedade macroscópica de terceira ordem χ^3 . E são obtidos através da equação:

$$\chi^3(-\omega; \omega, \omega, -\omega) = f^4 \frac{N \langle \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \rangle}{\epsilon_0 V}, \quad (34)$$

sendo N o número de moléculas da cela unitária, e f o fator de correção de Lorentz que pode ser escrito por:

$$f = \frac{(n^2+2)}{3}. \quad (35)$$

No fator de correção de Lorentz f , temos n como o índice de refração do meio.

Todo o procedimento operacional, para o cálculo da propriedade macroscópica de terceira ordem, utilizou as estruturas 3MPNP e 4MPMS com o nível DFT/CAM-B3LYP e com as funções de base 6-311G(d) e 6-311++G(d).

Usamos na discussão do χ^3 comparações percentuais entre o teórico-experimental dada a seguinte relação:

$$\Delta_{\%} = \frac{\text{Valor teórico} - \text{Valor experimental}}{\text{Valor experimental}} * 100. \quad (36)$$

Assim, a variação percentual da propriedade macroscópica de terceira ordem $\chi^3(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$, no método dinâmico entre molécula envolvida teórico-experimental correspondente a $\lambda = 532nm$ pode ser verificado na tabela.

Do ponto de vista computacional, a utilização da combinação entre o funcional CAM-B3LYP e a função de base polarizada 6-311G(d) na molécula 3MPNP envolvida revelou ótimos resultados para o χ^3 , a um comprimento $\lambda = 532nm$. Já na função de base difusa (++), observou-se um aumento no valor dessa grandeza em relação à função de base polarizada para todas as cargas parciais, principalmente na carga Mulliken a qual pertence ao primeiro grupo.

Ao analisar a Tabela 5, podemos notar que, mesmo que o modelo de Mulliken, não pertença ao mesmo grupo de cargas que Hirshfeld e CM5, os valores encontrados foram praticamente iguais quando usamos no comprimento $\lambda = 532nm$ utilizando 6-311G(d), além disso, estiveram muito próximos do resultado experimental. Já entre o grupo de cargas baseado no potencial eletrostático (MK, CHELP e CHELPG) e NBO, que emprega a teoria de orbitais naturais, os valores foram bem semelhantes e não mostraram grandes diferenças em relação ao valor experimental para o χ^3 .

No contexto percentual, com base no valor experimental como referência, fica evidente que a propriedade física não linear demonstrou boa atuação em relação à comparação teórico-experimental mesmo quando as cargas ao redor da unidade assimétrica foram trocadas. A única exceção foi carga de Mulliken, na função de base difusa (6-311G++(d), que apresentou afastamento muito acentuado em relação ao valor experimental. Por ser uma abordagem de carga bastante simplificada, o método Mulliken redistribuiu a densidade eletrônica nas funções de base aumentando a carga total do átomo vizinho; com efeito, causando inconsistências nos resultados. Isso sugere que esse modelo de carga pode não ser a escolha ideal para o cálculo da hiperpolarizabilidade.

Vale notar que, em todas as cargas, os resultados obtidos com a função de base difusa superaram os da função de base polarizada, um efeito atribuído ao ambiente cristalino em que o estudo foi realizado. Os aumentos percentuais foram de 179,86%, 180,94%, 178,88% nos modelos de Mulliken, Hirshfeld e CM5 em 6-311G(d); e 404,94%, 417,82% nos modelos de Hirshfeld e CM5 em 6-311G++(d) — todos a um comprimento de onda $\lambda = 532nm$.

Por sua vez, os cálculos utilizando a técnica de DFT (Teoria do Funcional da Densidade) na molécula isolada indicaram que a resposta não linear em relação à presença do campo elétrico intenso aplicado na estrutura 3MPNP apresenta um comportamento teórico semelhante. No entanto, as funções de base influenciaram a intensidade do efeito macroscópico de terceira ordem em 61,58% no regime estático, em 63,99% e 73,02% no dinâmico, para $\lambda = 1064nm$ e $\lambda = 532nm$ respectivamente. Isso pressupõe que, no comprimento $\lambda = 532nm$, a substituição da função de base polarizada para a difusa provoca aumento nos valores da susceptibilidade não linear de terceira ordem, devido à polarização do ambiente cristalino em relação à molécula isolada, já que as cargas não influenciam a propriedade física pesquisada.

Tabela 5 - 3MPNP - Hiperpolarizabilidade de Terceira Ordem (χ^3 em $10^{-21} m^2 / V^2$)

		Isolada		
6-311G(d)		6-311++G(d)		$\Delta\%$ (Funções de base Valor referência 6-311G(d))
$\chi^3(0)$	11,87	$\chi^3(0)$	19,18	61,58
$\chi^3(1064nm)$	17,86	$\chi^3(1064nm)$	29,29	63,99
$\chi^3(532nm)$	63,68	$\chi^3(532nm)$	110,18	73,02

Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
$\chi^3(0)$	13,67	12,85	12,88	12,87	13,72	13,99	13,83
$\chi^3(1064\text{nm})$	21,12	20,22	20,38	20,34	21,24	21,79	21,46
$\chi^3(532\text{nm})$	83,58	77,55	77,85	77,28	84,61	88,52	86,22
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
$\chi^3(0)$	22,39	27,91	21,56	21,58	23,28	23,80	23,51
$\chi^3(1064\text{nm})$	35,44	47,51	32,95	33,90	35,96	37,02	36,42
$\chi^3(532\text{nm})$	157,13	69539,90	139,92	143,49	161,31	170,16	165,18
Experimental							
$\chi^3(532\text{nm}) = 27,71$							

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Tabela 6 - 3MPNP Envolvida/ Experimental - Hiperpolarizabilidade de Terceira Ordem (χ^3 em $10^{-21} \text{ m}^2 / \text{V}^2$)

Teórico Envolvida / Experimental							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
$\chi^3(532\text{nm})$ 6-311G(d)	83,58	77,55	77,85	77,28	84,61	88,52	86,22
$\Delta\%$	201,62	179,86	180,94	178,88	205,34	219,45	211,15
$\chi^3(532\text{nm})$ 6-311G++(d)	157,13	69539,90	139,92	143,49	161,31	170,16	165,18
$\Delta\%$	467,05	250855,97	404,94	417,82	482,13	514,07	496,10
Experimental							
$\chi^3(532\text{nm}) = 27,71 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$							

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Nas tabelas 7 e 8, logo à frente, temos os valores da hiperpolarizabilidade não linear da ordem $10^{-21} \text{ m}^2 / \text{V}^2$.

A metodologia teórica empregada no estudo da molécula 4MPMS indica que os resultados alcançados para a propriedade macroscópica de terceira ordem marcam proximidade em relação aos dados experimentais, como se depreende da Tabela 7. Além disso, notou-se que, ao empregar os sete modelos de distribuição de cargas parciais disponíveis, os dados obtidos mantiveram coerentes com os dados experimentais, o que enfatiza que qualquer escolha de cargas parciais produz resultados de boa qualidade. No entanto, a utilização da função de base difusa favoreceu resultados mais significativos, uma vez que essas funções descrevem com maior precisão o comportamento dos elétrons situados em regiões mais distantes do núcleo atômico.

Os dados percentuais expostos na tabela 8 consideram a molécula envolvida por cargas, utilizando o valor experimental como referência no comprimento de onda $\lambda = 532nm$. É importante destacar que, em nível teórico, a propriedade física não linear para a molécula 4MPMS demonstrou resultados satisfatórios em relação ao experimental independentemente dos modelos de cargas e funções de base utilizada. No geral, valores percentuais mantiveram muito próximos, porém os mais expressivos foram na função de base polarizada. Para esse composto observa-se uma redução significativa de 75,57%, 75,04% e 75,52% nas cargas Hirshfeld CM5 e CHELP respectivamente como mostrado na tabela 8. Já na função de base difusa (6-311G++(d)) temos um decréscimo percentual importante de 64,46%, 63,63% e 63,93% nas cargas Hirshfeld CM5 e CHELP respectivamente, esse efeito é devido à polarização do meio.

Tabela 7 - 4MPMS - Hiperpolarizabilidade de Terceira Ordem (χ^3 em $10^{-21} m^2 / V^2$)

Isolada							
6-311G(d)		6-311++G(d)		$\Delta\%$ (Funções de base) Valor referência 6-311G(d)			
$\chi^3(0)$	10,21	$\chi^3(0)$	15,29	49,75			
$\chi^3(1064nm)$	13,82	$\chi^3(1064nm)$	20,39	47,53			
$\chi^3(532nm)$	33,42	$\chi^3(532nm)$	48,30	44,52			
Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
$\chi^3(0)$	10,98	10,80	10,65	10,75	10,80	10,65	10,80
$\chi^3(1064nm)$	14,99	14,93	14,56	14,73	14,82	14,56	14,52
$\chi^3(532nm)$	37,87	37,95	36,15	36,93	37,28	36,22	37,21
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
$\chi^3(0)$	16,50	16,20	15,96	16,09	16,26	16,18	16,28
$\chi^3(1064nm)$	22,38	22,05	21,51	21,77	22,03	21,81	22,06
$\chi^3(532nm)$	55,78	55,50	52,59	53,82	54,70	53,38	54,68
Experimental							
$\chi^3(532nm) = 1,06 \times 10^{-11} \text{esu} ; 148,0 \times 10^{-21} m^2 / V^2$							

Fonte Elaborada pela autora (2023)

Tabela 8 - Envolvida/ Experimental 4MPMS - Hiperpolarizabilidade de Terceira Ordem (χ^3 em $10^{-21} m^2 / V^2$)

Teórico Envolvida / Experimental							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
$\chi^3(532nm)$	37,87	37,95	36,15	36,93	37,28	36,22	37,21

6-311G(d)							
$\Delta_{\%}$	-74,41	-74,35	-75,57	-75,04	-74,81	-75,52	-74,85
χ^3 (532nm)	55,78	55,50	52,59	53,82	54,70	53,38	54,68
6-311G++(d)							
$\Delta_{\%}$	-62,31	-62,50	-64,46	-63,63	-63,04	-63,93	-63,05

Experimental

$$\chi^3(532nm) = 1,06 \times 10^{-11} \text{ esu}; 148,0 \times 10^{-21} \text{ m}^2 / \text{V}^2$$

Fonte Elaborada pela autora (2023)

Quando se compara o valor da propriedade macroscópica de terceira ordem na molécula isolada de cargas, as funções de base potencializam a intensidade do efeito macroscópico de terceira ordem em 49,75% no regime estático e no dinâmico em 47,53% e 44,52%, quando $\lambda = 1064nm$ e $\lambda = 532nm$ respectivamente.

Agora, discutiremos os resultados do χ^3 nos compostos 3MPNP e 4MPMS considerando a molécula envolvida por cargas relação à molécula isolada nas funções de base 6-311G(d) e 6-311G++(d). Essa comparação foi feita usando a equação 38 como parâmetro:

$$\Delta_{\%} = \frac{\text{Valor Isolada} - \text{Valor Envolvida}}{\text{Valor Isolada}} * 100. \quad (37)$$

A Tabela 9 apresenta a análise percentual das variações macroscópicas de terceira ordem, relacionadas à molécula 3MPNP. Inicialmente, ao empregar a função de base 6-311G(d), constatou-se que as alterações percentuais associadas a essa propriedade foram mínimas ao trocar as cargas parciais em torno da unidade assimétrica. Os modelos de cargas que obtiveram maiores aumentos foram NBO (31,25%), MK (32,86%), CHELP (39%) e CHELPG (35,39%) respectivamente com comprimento de onda $\lambda = 532nm$. Isso sugere que as variações nas cargas parciais Mulliken, Hirshfeld e CM5 tiveram menor influência nos resultados da propriedade χ^3 se tratando dessa função de base tanto no estático como no dinâmico em $\lambda = 1064nm$.

Ao considerarmos, porém, a utilização da função de base 6-311G++(d), observam-se percentuais aumentados, especialmente Mulliken (63014,81%). Esses acréscimos surgem particularmente no contexto do comprimento $\lambda = 532nm$, quando comparado ao estático e dinâmico em $\lambda = 1064nm$. De fato, a reprodução

teórica da terceira hiperpolarizabilidade em relação ao segundo grupo de cargas, Hirshfeld e CM5, têm-se bons resultados. Isso demonstra como esse conjunto de cargas consegue melhorar as interações moleculares, distribuindo a carga elétrica de forma precisa ao redor dos átomos envolvidos, tanto na função de base 6-311G(d) quanto 6-311G++(d). Em contra partida, a carga de Mulliken é a exceção, afastando-se consideravelmente do resultado da molécula isolada em 6-311G++(d) devido à deformação dos orbitais durante o efeito difuso de polarização, comprometendo o resultado do χ^3 .

Dessa forma, os resultados teóricos apresentados reforçam a ideia de que podemos escolher qualquer grupo de carga usando a função de base 6-311G(d) e, para a função 6-311++G(d), é possível selecionar qualquer carga parcial, com exceção de Mulliken. Essa análise amplia as aplicações da molécula 3MPNP em contextos relacionados à óptica não linear.

Tabela 9 - Resultados $\Delta_{\%}$ da propriedade macroscópica de terceira ordem 3MPNP

		3MPNP Isolada/Envolvida (6-311G(d))						
		NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
χ^3 (0)	Isolada	11,87	11,87	11,87	11,87	11,87	11,87	11,87
χ^3 (0)	Envolvida	13,67	12,85	12,88	12,87	13,72	13,99	13,83
	$\Delta_{\%}$	15,16	8,25	8,50	8,42	15,58	17,86	16,51
χ^3 (1064nm)	Isolada	17,86	17,86	17,86	17,86	17,86	17,86	17,86
χ^3 (1064nm)	Envolvida	21,12	20,22	20,38	20,34	21,24	21,79	21,46
	$\Delta_{\%}$	18,25	13,21	14,10	13,88	18,92	22,00	20,15
χ^3 (532nm)	Isolada	63,68	63,68	63,68	63,68	63,68	63,68	63,68
χ^3 (532nm)	Envolvida	83,58	77,55	77,85	77,28	84,61	88,52	86,22
	$\Delta_{\%}$	31,25	21,78	22,25	21,35	32,86	39,00	35,39
		3MPNP Isolada/Envolvida (6-311G++(d))						
		NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
χ^3 (0)	Isolada	19,18	19,18	19,18	19,18	19,18	19,18	19,18
χ^3 (0)	Envolvida	22,39	27,91	21,56	21,58	23,28	23,80	23,51
	$\Delta_{\%}$	16,73	45,51	12,40	12,51	21,37	24,08	22,57
χ^3 (1064nm)	Isolada	29,29	29,29	29,29	29,29	29,29	29,29	29,29
χ^3 (1064nm)	Envolvida	35,44	47,51	32,95	33,90	35,96	37,02	36,42
	$\Delta_{\%}$	20,99	62,20	12,49	15,73	22,77	26,39	24,34
χ^3 (532nm)	Isolada	110,18	110,18	110,18	110,18	110,18	110,18	110,18
χ^3 (532nm)	Envolvida	157,13	69539,90	139,92	143,49	161,31	170,16	165,18
	$\Delta_{\%}$	42,61	63014,81	26,99	30,23	46,40	54,43	49,91

Fonte Elaborada pela autora (2023)

A Tabela 10 apresenta a variação das hiperpolarizabilidades de terceira ordem da molécula 4MPMS em relação aos grupos de carga, sob a influência de um campo elétrico externo em diferentes comprimentos de onda. Observa-se um comportamento análogo entre as cargas parciais, independentemente da função de base utilizada, sejam 6-311G(d) ou 6-311G++(d). Isso indica a consistência dos resultados teóricos em comparação com a molécula isolada.

Os maiores percentuais foram registrados nas cargas do primeiro grupo, especialmente no comprimento de onda $\lambda = 532nm$. Usando a função de base 6-311G(d), obtivemos 13,31% no NBO e 13,55% no Mulliken. Com a função de base 6-311G++(d), esses valores foram de 15,48% no NBO e 14,90% no Mulliken. É importante ressaltar que essas diferenças estão principalmente relacionadas ao tamanho das funções de base 6-311++G(d).

Em resumo, para a molécula 4MPMS, a escolha de qualquer grupo de carga na função de base 6-311++G(d) resulta em melhores resultados no cálculo da propriedade macroscópica de terceira ordem.

Tabela 10 - Resultados $\Delta\%$ da propriedade macroscópica de terceira ordem

		4MPMS Isolada/Envolvida (6-311G(d))						
		NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
χ^3 (0)	Isolada	10,21	10,21	10,21	10,21	10,21	10,21	10,21
χ^3 (0)	Envolvida	10,98	10,80	10,65	10,75	10,80	10,65	10,80
	$\Delta\%$	7,54	5,77	4,30	5,28	5,77	4,30	5,77
χ^3 (1064nm)	Isolada	13,82	13,82	13,82	13,82	13,82	13,82	13,82
χ^3 (1064nm)	Envolvida	14,99	14,93	14,56	14,73	14,82	14,56	14,52
	$\Delta\%$	8,46	8,03	5,35	6,58	7,23	5,35	5,06
χ^3 (532nm)	Isolada	33,42	33,42	33,42	33,42	33,42	33,42	33,42
χ^3 (532nm)	Envolvida	37,87	37,95	36,15	36,93	37,28	36,22	37,21
	$\Delta\%$	13,31	13,55	8,16	10,50	11,54	8,37	11,34
		4MPMS Isolada/Envolvida (6-311G++(d))						
		NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
χ^3 (0)	Isolada	15,29	15,29	15,29	15,29	15,29	15,29	15,29
χ^3 (0)	Envolvida	16,50	16,20	15,96	16,09	16,26	16,18	16,28
	$\Delta\%$	7,91	5,95	4,38	5,23	6,34	5,82	6,47
χ^3 (1064nm)	Isolada	20,39	20,39	20,39	20,39	20,39	20,39	20,39
χ^3 (1064nm)	Envolvida	22,38	22,05	21,51	21,77	22,03	21,81	22,06
	$\Delta\%$	9,75	8,14	5,49	6,76	8,04	6,96	8,19
χ^3 (532nm)	Isolada	48,30	48,30	48,30	48,30	48,30	48,30	48,30
χ^3 (532nm)	Envolvida	55,78	55,50	52,59	53,82	54,70	53,38	54,68
	$\Delta\%$	15,48	14,90	8,88	11,42	13,25	10,51	13,20

Fonte Elaborada pela autora (2023)

Por fim, o efeito da polarização do ambiente cristalino provoca um aumento nos valores da susceptibilidade não linear de terceira ordem. Neste caso, qualquer carga parcial que envolva molécula 4MPMS torna-se atrativa para estudos da segunda geração harmônica induzida por campo elétrico bem como para a análise do efeito Kerr.

4.2 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Ao incidir luz sobre o material (cristal), os elétrons são perturbados pelo campo elétrico de alta intensidade. Essa perturbação resulta na polarização das cargas elétricas dentro do material, afetando tanto a velocidade de propagação da luz quanto o índice de refração.

Posto isso, o índice de refração é um parâmetro fundamental para caracterizar as propriedades ópticas de cristais. Além de ser usado para calcular o fator de correção na propriedade elétrica de terceira ordem (χ^3), o índice de refração influencia diretamente na polarizabilidade dos materiais e, conseqüentemente, na segunda hiperpolarizabilidade. A obtenção do índice de refração ocorre por meio da relação de Clausius-Mossotti, a qual é definida por:

$$\frac{n(\omega)^2 - 1}{n(\omega)^2 + 2} = \frac{4\pi}{3V} \langle \alpha(-\omega; \omega) \rangle, \quad (38)$$

considerando α a polarizabilidade linear e V o volume da cela unitária. A propriedade macroscópica de terceira ordem não linear relaciona-se à segunda hiperpolarizabilidade média. Esse efeito manifesta-se quando um feixe óptico intenso é propagado através do meio, causando a alteração do índice de refração (fenômeno conhecido como Efeito Kerr).

Neste estudo, foi realizado o cálculo do índice de refração para os volumes V de $1352,8 \text{ \AA}^3$ e $989,45 \text{ \AA}^3$ correspondentes aos compostos 3MPNP e 4MPMS respectivamente. O principal propósito foi determinar teoricamente as hiperpolarizabilidades de terceira ordem, a fim de compara-las com o parâmetro

experimental $n(532\text{nm}) = 1,418$ para a 3MPNP (PRABHU *et al.*, 2017) para a 4MPMS e $n(532\text{nm}) = 1,34$ (valor estimado).

Note que nas Tabelas 11 e 12 o índice de refração não é influenciado pelas cargas parciais presentes nas moléculas envolvidas e muito menos nas isoladas em ambas as moléculas. Entretanto, quando ocorre a substituição da base, ocorrem ligeiras modificações. A relação percentual da 3MPNP entre as funções das bases polarizada e difusa (++) é a seguinte: um incremento de 4,32% em $n(0)$, 4,87% em $n(1064\text{nm})$ e 5,81% em $n(532\text{nm})$. As razões percentuais dos índices de refração da 4MPMS entre as funções de base polarizada e difusa (++) são as seguintes: um acréscimo de 3,75% em $n(0)$, 4,93% em $n(1064\text{nm})$ e 4,76% em $n(532\text{nm})$. Entretanto, quando examinamos a molécula 4MPMS envolvida por cargas na base 6-311G(d) e 6-311++G(d), os valores obtidos assemelham-se aos da molécula isolada na mesma base, o que indica uma influência mínima dos grupos de carga no cálculo teórico do índice de refração. Esta situação sugere que, independentemente das cargas e da função de base utilizada, o campo elétrico se propagará de maneira mais lenta no material cristalino, e que a velocidade de propagação da luz pode variar conforme a direção de polarização durante sua passagem pelo material.

Tabela 11 - CAM-B3LYP - 3MPNP - Índice de refração (NBO, Mulliken, Hirshfeld, CM5, MK, CHELP, CHELPG)

Isolada							
6-311G(d)		6-311++G(d)		$\Delta_{\%}$ (Funções de base) Valor referência 6-311G(d)			
$n(0)$	1,62	$n(0)$	1,69	4,32			
$n(1064\text{nm})$	1,64	$n(1064\text{nm})$	1,72	4,87			
$n(532\text{nm})$	1,72	$n(532\text{nm})$	1,82	5,81			
Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
$n(0)$	1,63	1,62	1,62	1,62	1,63	1,63	1,63
$n(1064\text{nm})$	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65
$n(532\text{nm})$	1,74	1,74	1,73	1,73	1,74	1,74	1,74
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
$n(0)$	1,70	1,73	1,70	1,70	1,71	1,71	1,71
$n(1064\text{nm})$	1,73	1,75	1,72	1,73	1,73	1,73	1,73
$n(532\text{nm})$	1,85	2,03	1,83	1,84	1,85	1,85	1,85
Experimental							
$n(532\text{nm}) = 1,418$							

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Tabela 12 - Índice de refração - Índice de refração (NBO, Mulliken, Hirshfeld, CM5, MK, CHELP, CHELPG)

Isolada							
6-311G(d)		6-311++G(d)		$\Delta\%$ (Funções de base) Valor referência 6-311G(d)			
n(0)	1,60	n(0)	1,66	3,75			
n(1064nm)	1,62	n(1064nm)	1,70	4,93			
n(532nm)	1,68	n(532nm)	1,76	4,76			
Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
n(0)	1,61	1,61	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60
n(1064nm)	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62
n(532nm)	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
n(0)	1,67	1,67	1,67	1,67	1,59	1,67	1,67
n(1064nm)	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69
n(532nm)	1,77	1,77	1,76	1,76	1,77	1,76	1,77
Experimental							
n(532nm) = 1,34							

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Os valores teóricos encontrados para a molécula isolada e envolvida foram comparados com os índices de refração experimental $n=1,418$ e $n=1,34$ para 3MPNP e 4MPMS respectivamente. Nas tabelas 13 e 14 estão os resultados teóricos que mais se aproximaram desse valor experimental em relação às moléculas 3MPNP e 4MPMS.

Tabela 13 - Índices de refração 3MPNP

Experimental	
n(532nm) = 1,418	
Isolada	
6-311G(d)	6-311++G(d)
n(0) = 1,62	n(0) = 1,69
Envolvida	
6-311G(d)	6-311++G(d)
n(0) = 1,62	n(0) = 1,70
n(1064nm) = 1,65	n(1064nm) = 1,72
n(532nm) = 1,73	n(532nm) = 1,83

Tabela 14 - Índices de refração 4MPMS

Experimental	
n(532nm) = 1,34	
Isolada	
6-311G(d)	6-311++G(d)
n(0) = 1,60	n(0) = 1,66
Envolvida	
6-311G(d)	6-311++G(d)
n(0) = 1,60	n(0) = 1,59
n(1064nm) = 1,62	n(1064nm) = 1,69
n(532nm) = 1,69	n(532nm) = 1,76

Em geral, materiais com maior polarizabilidade tendem a apresentar um índice de refração mais elevado, o que causa um atraso maior na propagação da luz

e, conseqüentemente, uma influência mais acentuada na propriedade macroscópica de terceira ordem. De forma específica, a mudança no índice de refração é diretamente proporcional à susceptibilidade de terceira ordem.

4.3 SEGUNDA HIPERPOLARIZABILIDADE

Os resultados da segunda hiperpolarizabilidade média (γ), bem como os dados do momento de dipolo, foram obtidos por meio de cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT) utilizando o funcional CAM-B3LYP. Foram empregadas funções de base polarizadas 6-311G(d) e 6-311++G(d), juntamente com diferentes modelos de cálculo de cargas, incluindo NBO, Mulliken, Hirshfeld, CM5, MK Chelp e ChelpG. Durante a apresentação dos dados, analisamos os resultados de $\langle\gamma\rangle$ tanto para a molécula isolada quanto para a molécula envolvida a nível teórico.

Os resultados obtidos para a segunda hiperpolarizabilidade estática $\gamma(0;0,0,0)$ na molécula isolada revelaram um aumento significativo, com um acréscimo de 32,85% ao comparar os valores médios das funções de base 6-311G(d) e 6-311++G(d). Repare que, componente γ_{yyyy} apresenta o maior valor em comparação com as outras componentes, isto porque tem a maior contribuição na determinação do valor médio $\langle\gamma\rangle$ na molécula isolada.

No modelo de supermolécula (envolvida), os valores médios $\langle\gamma\rangle$ na base 6-311G(d) não apresentaram mudanças expressivas na magnitude da segunda hiperpolarizabilidade ao substituir as cargas em torno da unidade assimétrica, conforme demonstrado na tabela 15. Continuando, a troca pela base 6-311++G(d) mostrou-se mais sensível à substituição dessas cargas, com destaque para o modelo de Mulliken, que apresentou o maior valor médio para a segunda hiperpolarizabilidade [$88,13 \times 10^{-36}$ (esu)]. Além disso, é possível perceber que o componente da segunda hiperpolarizabilidade γ_{yyyy} possui o valor mais alto em comparação com as outras componentes, devido à sua considerável contribuição para a determinação do valor médio $\langle\gamma\rangle$.

Desta forma, a molécula 3MPNP demonstra resultados interessantes para todos os grupos de carga, pois se aproximam mais do resultado da molécula isolada

tanto para a função de base polarizada como para a difusa. Sendo a variação percentual de [(8,43%, 8,38%) 6-311G(d)] e [(9,29%, 9,41%) 6-311++G(d)] em Hirshfeld e CM5 nessa ordem. A razão para isso é que a troca dos grupos de cargas não contribuiu tanto para o cálculo do valor médio da hiperpolarizabilidade, e, portanto, qualquer um dos grupos de carga pode ser escolhido para o cálculo da hiperpolarizabilidade.

Tabela 15 – 3MPNP Segunda hiperpolarizabilidade γ (esu) γ (0;0,0,0)

Isolada							
6-311G(d)				6-311++G(d)			
γ_{xxxx}	41,00			γ_{xxxx}	57,01		
γ_{yyyy}	106,97			γ_{yyyy}	131,50		
γ_{zzzz}	1,33			γ_{zzzz}	10,84		
$\langle\gamma\rangle$	50,95			$\langle\gamma\rangle$	67,69		
Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
γ_{xxxx}	46,95	46,50	44,39	44,89	46,77	47,31	47,04
γ_{yyyy}	117,48	112,76	115,36	114,78	118,13	120,65	119,12
γ_{zzzz}	1,25	1,22	1,32	1,28	1,27	1,30	1,28
$\langle\gamma\rangle$	57,02	55,14	55,25	55,22	57,22	58,36	57,69
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
γ_{xxxx}	66,96	94,35	62,32	63,37	67,35	68,16	67,78
γ_{yyyy}	146,76	109,12	143,61	142,72	149,12	152,88	150,59
γ_{zzzz}	10,87	62,60	11,05	10,64	10,94	11,53	11,20
$\langle\gamma\rangle$	76,82	88,13	73,98	74,06	77,70	79,43	78,45

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Na análise do valor médio da hiperpolarizabilidade $\langle\gamma\rangle$, para a 4MPMS isolada, temos um aumento de 26,55% na troca de base 6-311G(d) para 6-311++G(d). Adicionalmente, a componente γ_{yyyy} da segunda hiperpolarizabilidade apresenta maior valor em relação às outras componentes, devido à sua considerável influência na direção vetorial $yyyy$ durante o cálculo do valor médio. Quanto aos valores da segunda hiperpolarizabilidade no regime estático para a molécula envolvida por cargas os percentuais variam entre [(3,23% a 6,94%) 6-311G(d)] e [4,38% a 7,93% 6-311G++(d)]. A escolha de qualquer grupo de carga oferece bons resultados teóricos e próximos do valor médio da 4MPMS isolada.

É importante ressaltar que a mudança dos grupos de cargas na molécula envolvida teve um pequeno efeito na magnitude da segunda hiperpolarizabilidade média. Isso se evidencia pela análise dos resultados apresentados na tabela 16 onde é perceptível a semelhança entre os valores obtidos.

Tabela 16 - 4MPMS Segunda hiperpolarizabilidade γ (esu) γ (0;0,0,0)

Isolada							
6-311G(d)				6-311++G(d)			
γ_{xxxx}	9,71			γ_{xxxx}	23,01		
γ_{yyyy}	104,62			γ_{yyyy}	125,36		
γ_{zzzz}	54,07			γ_{zzzz}	71,16		
$\langle\gamma\rangle$	67,79			$\langle\gamma\rangle$	85,79		
Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
γ_{xxxx}	9,93	9,98	9,79	9,87	9,90	9,79	9,87
γ_{yyyy}	113,27	116,22	110,21	112,76	113,63	110,22	112,77
γ_{zzzz}	56,22	53,28	55,56	54,83	54,76	55,32	55,44
$\langle\gamma\rangle$	72,39	72,05	70,73	71,38	71,67	70,68	71,69
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
γ_{xxxx}	24,35	24,52	23,34	23,20	23,73	24,51	23,86
γ_{yyyy}	135,36	134,87	131,79	134,46	135,65	132,18	134,77
γ_{zzzz}	76,84	77,80	73,82	73,60	74,35	75,35	75,15
$\langle\gamma\rangle$	92,60	92,87	89,55	90,30	90,25	90,78	91,38

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Na tabela 17, verifica-se que o valor de $\gamma[(-\omega; \omega, 0,0); \lambda = 1064nm]$ para a molécula isolada teve aumento percentual de 31,87% ao trocar as funções de base 6-311G(d) para função base 6-311++G(d).

Em relação à molécula envolvida, todos os grupos de cargas apresentaram valores médios de $\langle\gamma\rangle$ bem próximos ao analisar os dados na mesma função de base. Esses valores da segunda hiperpolarizabilidade no regime dinâmico variam percentualmente entre [(9,30% a 16,93%) 6-311G(d)] e [(11,16% a 41,33%) 6-311G++(d)] considerando a molécula envolvida por cargas em relação à molécula isolada. Perceba que componente γ_{yyyy} possui a maior contribuição para o cálculo médio da segunda hiperpolarizabilidade $\langle\gamma\rangle$.

Vale ressaltar que, a adição de funções difusas (++) nas bases, resultou em um aumento nos valores médios $\langle\gamma\rangle$ para todos os tipos de carga, sendo o modelo

de Mulliken o mais afetado por causa da sensibilidade à presença funções de base difusas. Esse modelo baseia-se no conceito de orbitais moleculares e na sobreposição da função de onda. Essa dependência pode introduzir erros e imprecisões à medida que mais funções são adicionadas, resultando em possíveis desvios entre os resultados teóricos- experimentais.

Tabela 17 - CAM-B3LYP - 3MPNP Segunda hiperpolarizabilidade (esu) $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ $\lambda = 1064\text{nm}$

Isolada							
6-311G(d)				6-311++G(d)			
γ_{xxxx}	48,08			γ_{xxxx}	66,38		
γ_{yyyy}	130,88			γ_{yyyy}	161,24		
γ_{zzzz}	1,39			γ_{zzzz}	11,35		
$\langle \gamma \rangle$	61,71			$\langle \gamma \rangle$	81,38		
Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
γ_{xxxx}	56,04	55,33	52,70	53,31	55,84	56,63	56,23
γ_{yyyy}	145,84	139,01	142,97	142,09	146,83	150,57	148,31
γ_{zzzz}	1,31	1,27	1,37	1,34	1,33	1,36	1,34
$\langle \gamma \rangle$	70,16	67,45	67,82	67,72	70,50	72,16	71,18
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
γ_{xxxx}	79,72	116,57	73,69	75,00	80,28	81,45	80,90
γ_{yyyy}	183,61	132,18	179,06	177,84	186,95	192,62	189,20
γ_{zzzz}	11,39	99,32	11,58	11,14	11,46	12,10	11,75
$\langle \gamma \rangle$	94,35	115,02	90,47	90,54	95,62	98,15	96,72

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Na Tabela 18, os valores de $\langle \gamma \rangle$, para a 4MPMS isolada, sofrem um aumento de 25,47% na sua magnitude no caso dinâmico [$(-\omega; \omega, 0, 0)$; $\lambda = 1064\text{nm}$].

No que diz respeito à molécula sujeita a influência de cargas parciais vimos que, existe uma proximidade nos valores médios $\langle \gamma \rangle$ nos parâmetros polarizado e difuso. Note que há incremento percentual entre [(4,86% a 7,73%) 6-311G(d)] e [(5,01% a 8,99%) 6-311G++(d)]. A escolha de qualquer grupo de carga para o cálculo teórico dessa propriedade física não linear reproduzirá o os efeitos similares de polarização não linear. É essencial notar que as variações da magnitude da hiperpolarizabilidade $\langle \gamma \rangle$, relacionada aos modelos de carga, foram pequenas. Essa constatação encontra respaldo na análise dos dados apresentados na tabela 18, onde fica evidente a correspondência entre os valores obtidos.

Tabela 18 - CAM-B3LYP - 4MPMS Segunda hiperpolarizabilidade (esu) $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ $\lambda = 1064\text{nm}$

Isolada							
6-311G(d)				6-311++G(d)			
γ_{xxxx}	10,76			γ_{xxxx}	24,82		
γ_{yyyy}	124,91			γ_{yyyy}	149,00		
γ_{zzzz}	62,35			γ_{zzzz}	81,60		
$\langle \gamma \rangle$	79,78			$\langle \gamma \rangle$	100,10		
Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
γ_{xxxx}	11,10	11,19	10,91	11,03	11,07	10,92	11,03
γ_{yyyy}	136,62	140,75	132,39	135,89	137,09	132,48	135,90
γ_{zzzz}	65,23	61,40	64,32	63,39	63,32	64,05	64,20
$\langle \gamma \rangle$	85,95	85,59	83,69	84,60	85,01	83,66	85,02
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
γ_{xxxx}	26,41	26,55	25,26	25,14	25,73	26,53	25,86
γ_{yyyy}	162,77	161,85	157,76	161,55	163,22	158,33	161,96
γ_{zzzz}	88,75	87,96	85,05	84,72	85,62	86,82	86,67
$\langle \gamma \rangle$	109,10	108,88	105,12	106,23	107,43	106,58	107,57

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

O resultado da segunda hiperpolarizabilidade média $\gamma[(-\omega; \omega, 0, 0)\lambda = 532,0\text{nm}]$ para a 3MPNP isolada aponta um percentual de 31,61% de aumento ao trocar as funções de base. Ao contrário, quando a molécula foi envolvida com cargas, os resultados mostraram variações significativas de acordo com cada modelo de carga ao redor da unidade assimétrica. Perceba o incremento percentual fica entre [(13,83% a 28,15%) 6-311G(d)] e [(20,51% a 28588,9%) 6-311G++(d)] se deve ao fato de que a componente γ_{yyyy} possui maior valor e colabora significativamente com o valor médio da hiperpolarizabilidade. Já a componente γ_{zzzz} tem a menor participação para o valor médio da hiperpolarizabilidade nas bases 6-311G(d) e em 6-311G++(d) exceto para a carga de Mulliken aonde aparece um valor muito discrepante para as essas componentes (γ_{xxxx} e γ_{zzzz}). Essa discrepância encontrada na função de base difusa mostra inconsistência na distorção da nuvem eletrônica para essas direções $xxxx$ e $zzzz$. Isso ocorre devido à sobreposição da função de onda, o que causa incoerências no resultado teórico ao utilizar este método de carga baseado em orbitais moleculares.

No que diz respeito ao valor médio de $\langle \gamma \rangle$ encontrado para Mulliken é fundamental destacar a notável diferença percentual em relação aos valores obtidos com outras cargas. Essa diferença é atribuída ao tamanho da função de base difusa, conforme previsto pela teoria do método. Por isso, a segunda hiperpolarizabilidade foi influenciada pela distribuição ampliada dessa função ao descrever a densidade eletrônica em torno dos átomos em relação aos elétrons envolvidos nas ligações. Os resultados obtidos neste estudo demonstram uma alta magnitude para a segunda hiperpolarizabilidade, uma propriedade de grande importância em moléculas centrossimétricas. Essa propriedade está relacionada ao índice de refração do meio sob o campo elétrico intenso, envolvendo interações moleculares em regime não linear.

**Tabela 19 - CAM-B3LYP - 3MPNP Segunda hiperpolarizabilidade, (esu) $\gamma(-\omega; \omega 0,0)$
 $\lambda = 532\text{nm}$**

Isolada							
6-311G(d)				6-311++G(d)			
γ_{xxxx}	88,47			γ_{xxxx}	120,89		
γ_{yyyy}	282,67			γ_{yyyy}	358,21		
γ_{zzzz}	1,63			γ_{zzzz}	13,21		
$\langle \gamma \rangle$	128,83			$\langle \gamma \rangle$	169,56		
Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
γ_{xxxx}	111,35	107,92	102,95	104,10	111,41	114,49	112,84
γ_{yyyy}	335,84	310,62	327,56	323,72	340,19	355,30	346,23
γ_{zzzz}	1,55	1,50	1,62	1,58	1,57	1,62	1,58
$\langle \gamma \rangle$	156,84	146,65	150,51	149,61	158,52	165,10	161,23
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
γ_{xxxx}	160,94	15663,10	145,15	148,06	163,29	168,27	165,85
γ_{yyyy}	447,23	-7414,65	430,70	426,22	460,00	485,46	470,41
γ_{zzzz}	13,32	144482,00	13,50	12,96	13,40	14,24	13,77
$\langle \gamma \rangle$	216,70	48644,90	204,67	204,35	221,89	232,79	226,65

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

No que se refere à molécula isolada de 4MPMS, verificou-se um acréscimo percentual de 23,20% na segunda hiperpolarizabilidade $\langle \gamma \rangle$. A transição para uma base distinta não ocasionou modificações substanciais na propriedade em questão.

Diante do cenário em que a molécula interage com cargas, os resultados apontaram poucas mudanças do valor médio $\langle \gamma \rangle$ em relação às bases 6-311G(d) e 6-311++G(d). Assim, o incremento médio percentual está entre [(7,25% a 11,84%)] 6-311G(d) e [(7,79% a 13,66%)] 6-311G++(d). Ainda podemos afirmar que a componente γ_{yyyy} tem a maior contribuição para o valor médio da segunda hiperpolarizabilidade. Com essa abordagem, qualquer grupo de cargas escolhido para calcular observáveis que dependem inteiramente das cargas parciais, como a hiperpolarizabilidade, consegue alcançar padrões mínimos teoricamente exigidos.

Tabela 20 - CAM-B3LYP - 4MPMS Segunda hiperpolarizabilidade, (esu) $\gamma(-\omega; \omega, 0,0)$ $\lambda = 532\text{nm}$

Isolada							
6-311G(d)				6-311++G(d)			
γ_{xxxx}	16,07			γ_{xxxx}	33,20		
γ_{yyyy}	237,95			γ_{yyyy}	282,26		
γ_{zzzz}	105,07			γ_{zzzz}	136,15		
$\langle \gamma \rangle$	144,82			$\langle \gamma \rangle$	178,42		
Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
γ_{xxxx}	17,33	17,80	16,73	17,16	17,32	16,79	17,17
γ_{yyyy}	271,13	284,37	258,39	268,83	272,46	259,19	268,82
γ_{zzzz}	112,85	103,42	110,25	108,12	108,06	109,81	110,24
$\langle \gamma \rangle$	161,88	161,98	155,33	158,27	159,55	155,56	159,35
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
γ_{xxxx}	36,39	35,88	34,38	34,57	35,46	36,10	35,52
γ_{yyyy}	323,59	322,88	307,64	320,06	352,28	309,61	321,00
γ_{zzzz}	152,92	151,78	144,92	143,84	145,58	148,00	148,39
$\langle \gamma \rangle$	202,80	201,84	192,33	196,16	199,09	195,15	199,11

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

As conclusões obtidas por meio das análises computacionais da segunda hiperpolarizabilidade indicam que as duas moléculas (3MPNP, 4MPMS) exibem valores importantes, e que ambas sinalizam haver um comportamento de terceira ordem a nível macroscópico. Também, em todas nas duas moléculas a componente da segunda hiperpolarizabilidade expôs a maior contribuição para estes resultados é a γ_{yyyy} . Devido à centrossimetria das moléculas estudadas, a segunda hiperpolarizabilidade se destaca como o resultado de grande relevância, pois desempenha um papel crucial na alteração do índice de refração do meio em

resposta à intensidade da luz incidente. Além disso, essas moléculas mostraram-se capazes de interagir com campos elétricos intensos de maneira não linear por meio da propriedade física.

4.4 SEGUNDA HIPERPOLARIZABILIDADE IDRI

A segunda hiperpolarizabilidade dinâmica $\langle \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \rangle$ se faz relevante, pois, leva em consideração o Índice de Refração Dependente da Intensidade (IDRI, do inglês *Intensity Dependent Refractive Index*). É responsável pela geração do segundo harmônico e duplicação da frequência em materiais centrossimétricos. O Gama-IDRI, aparece quando um feixe intenso se propaga através de um meio material assim, o índice de refração do meio é modificado. Essa alteração no índice de refração tem consequências na propagação do feixe de luz e causam ajustes nas respostas de terceira ordem.

Este efeito é calculado pela equação:

$$\langle \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \rangle \cong 2\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle - \langle \gamma(0; 0, 0, 0) \rangle. \quad (39)$$

Infelizmente não temos dados experimentais para comparação com nossos resultados teóricos, uma vez que não há publicações na literatura referentes ao $\gamma(IDRI)$ para 3MPNP e 4MPMS.

Daqui em diante discutiremos os resultados do $\gamma(IDRI)$ nos compostos 3MPNP e 4MPMS considerando a molécula envolvida por cargas relação à molécula isolada nas funções de base 6-311G(d) e 6-311G++(d). Essa comparação foi feita usando a equação 41 como parâmetro:

$$\Delta\% = \frac{\gamma IDRI_{envolvida} - \gamma IDRI_{isolada}}{\gamma IDRI_{isolada}} * 100. \quad (40)$$

Inicialmente quando comparamos a molécula isolada com envolvida os valores da segunda hiperpolarizabilidade IDRI (3MPNP) em regime dinâmico destacaram percentuais em Hirshfeld e CM5 e [(10,92% e 10,67%) 6-311G(d)] e [(12,51% e 12,56%) 6-311++G(d)] e [(18,89% e 18,03%) 6-311G(d)] e [(22,44% e 23,28%) 6-311++G(d)] nos comprimento de onda $\lambda = 1064nm$ e $\lambda = 532nm$ nessa

ordem pela proximidade do χ^3 dessas cargas com o experimental. Adicionalmente percebe-se que em Mulliken houve aumento divergente em relação aos demais. Por se tratar de um método simples de cargas, surgem falhas no cálculo das propriedades não lineares no regime dinâmico. Isso ocorre porque elas não conseguem capturar distribuição de cargas com precisão na molécula sob a influência de um campo elétrico intenso.

Ademais, o valor da segunda hiperpolarizabilidade IDRI na molécula isolada resulta um aumento percentual [(31,18% em $\lambda = 1064nm$) e 31,30% $\lambda = 532nm$] ao mudar a função base polarizada para difusa.

Tabela 21 - Segunda hiperpolarizabilidade IDRI 3MPNP [$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ ($\gamma esu \times 10^{-36}$ $\lambda = 1064nm$)]

Isolada							
6-311G(d)				6-311++G(d)			
$\langle \gamma(0; 0,0,0) \rangle$	50,95			$\langle \gamma(0; 0,0,0) \rangle$	67,69		
$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0,0) \rangle \lambda = 1064nm$	61,71			$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0,0) \rangle \lambda = 1064nm$	81,38		
$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	72,47			$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	95,07		
Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
$\langle \gamma(0; 0,0,0) \rangle$	57,02	55,14	55,25	55,22	57,22	58,36	57,69
$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0,0) \rangle \lambda = 1064nm$	70,16	67,45	67,82	67,72	70,50	72,16	71,18
$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	83,30	80,50	80,39	80,22	83,78	85,96	84,67
$\Delta\%$	14,94	11,08	10,92	10,67	15,60	18,61	16,83
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
$\langle \gamma(0; 0,0,0) \rangle$	76,82	88,13	73,98	74,06	77,70	79,43	78,45
$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0,0) \rangle \lambda = 1064nm$	94,35	115,02	90,47	90,54	95,62	98,15	96,72
$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	111,88	141,91	106,96	107,02	113,54	116,87	114,99
$\Delta\%$	17,68	49,26	12,51	12,56	19,42	22,93	20,95

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Tabela 22 - Segunda hiperpolarizabilidade IDRI 3MPNP [$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ ($\gamma esu \times 10^{-36}$ $\lambda = 532nm$)]

Isolada			
6-311G(d)		6-311++G(d)	
$\langle \gamma(0; 0,0,0) \rangle$	50,95	$\langle \gamma(0; 0,0,0) \rangle$	67,69

$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$		128,83		$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$		169,56	
$\lambda = 532nm$				$\lambda = 532nm$			
$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$		206,71		$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$		271,43	
Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
$\langle \gamma(0; 0, 0, 0) \rangle$	57,02	55,14	55,25	55,22	57,22	58,36	57,69
$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$	156,84	146,65	150,51	149,61	158,52	165,10	161,23
$\lambda = 532nm$							
$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	256,66	238,16	245,77	244,00	259,82	271,84	264,77
$\Delta_{\%}$	24,16	15,21	18,89	18,03	25,69	31,50	28,08
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
$\langle \gamma(0; 0, 0, 0) \rangle$	76,82	88,13	73,98	74,06	77,70	79,43	78,45
$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$	216,70	48644,90	204,67	204,35	221,89	232,79	226,65
$\lambda = 532nm$							
$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	356,58	97201,67	332,36	334,64	366,08	386,15	374,85
$\Delta_{\%}$	31,37	35710,95	22,44	23,28	34,87	42,26	38,10

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Os valores da segunda hiperpolarizabilidade IDRI (4MPMS) em regime dinâmico destacaram percentuais em Hirshfeld e CM5 e [(5,31% e 6,59%) 6-311G(d)] e [(5,48% e 6,77%) 6-311++G(d)] e [(8,14% e 14,56%) 6-311G(d)] e [(8,87% e 11,42%) 6-311++G(d)] nos comprimentos de onda $\lambda = 1064nm$ e $\lambda = 532nm$. Esses valores foram organizados na seguinte sequência, com base na proximidade em relação ao valor experimental do χ^3 .

Quando comparamos os valores da segunda hiperpolarizabilidade IDRI da molécula isolada, temos um aumento percentual [(24,67% em $\lambda = 1064nm$) e (22,18% em $\lambda = 532nm$)] ao fazer a transição de uma função base polarizada para uma função de base difusa.

Tabela 23 - Segunda hiperpolarizabilidade IDRI 4MPMS [$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ ($\gamma esu \times 10^{-36}$ $\lambda = 1064nm$)]

Isolada							
6-311G(d)		6-311++G(d)					
$\langle \gamma(0; 0, 0, 0) \rangle$	67,79	$\langle \gamma(0; 0, 0, 0) \rangle$	85,79				
$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$	79,78	$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$	100,10				
$\lambda = 1064nm$		$\lambda = 1064nm$					
$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	91,77	$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	114,41				
Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
$\langle \gamma(0; 0, 0, 0) \rangle$	72,39	72,05	70,73	71,38	71,67	70,68	71,69
$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$	85,95	85,59	83,69	84,60	85,01	83,66	85,02

$\lambda = 1064nm$							
$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	99,51	99,13	96,65	97,82	98,35	96,64	98,35
$\Delta\%$	8,43	8,02	5,31	6,59	7,17	5,30	7,17
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
$\langle\gamma(0; 0,0,0)\rangle$	92,60	92,87	89,55	90,30	90,25	90,78	91,38
$\langle\gamma(-\omega; \omega, 0,0)\rangle$	109,10	108,88	105,12	106,23	107,43	106,58	107,57
$\lambda = 1064nm$							
$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	125,60	124,89	120,69	122,16	124,61	122,38	123,76
$\Delta\%$	9,78	9,16	5,48	6,77	8,91	6,96	8,17

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Tabela 24 - Segunda hiperpolarizabilidade IDRI 4MPMS [$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ (γ em 10^{-36} a.u.) ($\lambda = 532nm$)]

Isolada							
6-311G(d)				6-311++G(d)			
$\langle\gamma(0; 0,0,0)\rangle$		67,79		$\langle\gamma(0; 0,0,0)\rangle$		85,79	
$\langle\gamma(-\omega; \omega, 0,0)\rangle$		144,82		$\langle\gamma(-\omega; \omega, 0,0)\rangle$		178,42	
$\lambda = 532nm$				$\lambda = 532nm$			
$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$		221,85		$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$		271,05	
Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
$\langle\gamma(0; 0,0,0)\rangle$	72,39	72,05	70,73	71,38	71,67	70,68	71,69
$\langle\gamma(-\omega; \omega, 0,0)\rangle$	161,88	161,98	155,33	158,27	159,55	155,56	159,35
$\lambda = 532nm$							
$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	221,85	251,91	239,93	245,16	247,43	240,44	247,01
$\Delta\%$	0	13,54	8,14	14,56	11,53	8,37	11,34
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
$\langle\gamma(0; 0,0,0)\rangle$	92,60	92,87	89,55	90,30	90,25	90,78	91,38
$\langle\gamma(-\omega; \omega, 0,0)\rangle$	202,80	201,84	192,33	196,16	199,09	195,15	199,11
$\lambda = 532nm$							
$\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	313	310,81	295,11	302,02	307,93	299,52	306,84
$\Delta\%$	15,47	14,66	8,87	11,42	13,60	10,50	13,20

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

4.5 POLARIZABILIDADE LINEAR

De agora em diante discutiremos os resultados referentes à polarizabilidade linear $\langle\alpha\rangle$ considerando a molécula isolada e molécula envolvida com emprego dos parâmetros: funcional CAM-B3LYP, conjunto de funções de base 6-311G(d) e 6-

311++G(d) e modelos de carga parciais escolhidos como exposto nas tabelas 24, 26 e 28 (3MPNP), 25, 27 e 29 (4MPMS).

Na literatura encontramos experimentalmente a polarizabilidade linear da 3MPNP igual a $20,35 \times 10^{-24}$ (esu) e para a 4MPMS 50×10^{-24} (esu) em $\lambda = 532 \text{nm}$. Logo, faremos a comparação baseado na equação 37 entre os resultados teóricos em ambas às moléculas de estudo e esses dados experimentais. Seus valores para a molécula isolada e envolvida no regime estático e dinâmico são apresentados em $\times 10^{-24}$ (esu) segue a tabela 25.

O valor da polarizabilidade linear média da molécula isolada em comparação com o valor da mesma grandeza, porém experimental, teve um aumento de 39,55% e 52,13% nas funções de base 6-311G(d) e 6-311++G(d) em todos os modelos de cargas respectivamente.

Na molécula envolvida no caso estático, foram obtidos valores de polarizabilidade linear média de [(28,53 em 6-311G(d))] e [(31,17 e 31,19) em 6-311++G(d)] com Hirshfeld e CM5 apresentado percentuais de 40,19%, 53,16% e 53,26% de aumento em relação ao experimental.

Os resultados indicam que os efeitos de polarização são pouco sensíveis à mudança de cargas e em relação às funções de base observamos um discreto aumento que pode ser considerado desprezível.

Embora as cargas CM5 e Hirshfeld apresentem valores percentuais ligeiramente distintos, a variação observada na polarizabilidade linear (α) é pequena. Essa mínima diferença pode ser atribuída ao fato de as cargas parciais pertencerem ao mesmo grupo. Todos os grupos de carga são ideais para calcular a polarizabilidade linear.

Tabela 25 - Polarizabilidade linear envolvida α (0;0)(esu)(3MPNP)

		Isolada						
		6-311G(d)			6-311++G(d)			
α_{xx}		31,87		α_{xx}		34,27		
α_{yy}		36,96		α_{yy}		39,21		
α_{zz}		16,38		α_{zz}		19,40		
$\langle \alpha \rangle$		28,40		$\langle \alpha \rangle$		30,96		
		Envolvida 6-311G(d)						
		NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
α_{xx}		32,15	32,15	31,99	32,02	32,14	32,16	32,15

α_{yy}	37,39	37,18	37,24	37,22	37,41	37,51	37,44
α_{zz}	16,34	16,30	16,38	16,35	16,34	16,38	16,36
$\langle\alpha\rangle$	28,63	28,54	28,53	28,53	28,63	28,68	28,65
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
α_{xx}	34,76	36,42	34,45	34,54	34,78	34,79	34,78
α_{yy}	39,83	38,67	39,61	39,61	39,91	40,02	39,94
α_{zz}	19,46	21,09	19,46	19,42	19,46	19,54	19,50
$\langle\alpha\rangle$	31,35	32,06	31,17	31,19	31,38	31,45	31,41
Experimental							
$\alpha = 20,35 \times 10^{-24}$ esu							

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

A polarizabilidade linear no caso estático para 4MPMS $\alpha(0;0)$ foi calculada utilizando as funções de base 6-311G(d) e 6-311++G(d) para moléculas isoladas e envolvidas. Os valores percentuais encontrados em relação às isoladas e o experimental foram 18,90% e 12,42% nessa ordem. Em seguida, para a envolvida temos percentuais de [18,72% e 18,68% 6-311G(d)] e [12,12% e 12,04% em 6-311++G(d)] com Hirshfeld e CM5 respectivamente.

A transição para uma base distinta não ocasionou modificações substanciais na polarizabilidade linear e ao considerar o cenário em que a molécula interage com cargas os resultados demonstraram uma preservação quase integral da polarizabilidade linear.

Tabela 26 - Polarizabilidade linear envolvida $\alpha(0;0)$ (esu)(4MPMS)

Isolada							
6-311G(d)				6-311++G(d)			
α_{xx}	31,15			α_{xx}	34,83		
α_{yy}	49,97			α_{yy}	52,91		
α_{zz}	40,53			α_{zz}	43,63		
$\langle\alpha\rangle$	40,55			$\langle\alpha\rangle$	43,79		
Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
α_{xx}	31,10	31,18	31,16	31,17	31,16	31,14	31,16
α_{yy}	50,41	50,46	50,22	50,34	50,34	50,19	50,32
α_{zz}	40,52	40,40	40,53	40,48	40,44	40,48	40,48
$\langle\alpha\rangle$	40,70	40,68	40,64	40,66	40,65	40,60	40,65
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
α_{xx}	35,01	35,12	34,89	34,89	34,96	35,00	34,97

α_{yy}	53,46	53,88	53,22	53,35	53,38	53,23	53,37
α_{zz}	43,85	43,90	43,72	43,71	43,74	43,90	43,77
$\langle\alpha\rangle$	44,11	44,22	43,94	43,98	44,03	44,01	44,04
Experimental							
$\alpha = 50,0 \times 10^{-24}$ esu							

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Os valores da polarizabilidade linear $\alpha[(-\omega; \omega)\lambda = 1064nm]$ apresentam valores iguais a 29,14 e 31,79 para as funções de base 6-311G(d) e 6-311++G(d) respectivamente mostrando um incremento de 43,19% e 56,21%.

No comprimento $\lambda = 1064nm$ a alteração percentual para a molécula envolvida foi de [43,98% e 43,98% 6-311G(d)] e [57,44% e 57,54% em 6-311++G(d)] em Hirshfeld e CM5, respectivamente.

Tabela 27 - CAM-B3LYP - 3MPNP Polarizabilidade linear $\alpha(-\omega; \omega)$ $\lambda = 1064nm$ (esu)

Isolada							
	6-311G(d)				6-311++G(d)		
α_{xx}	32,67				α_{xx}	35,17	
α_{yy}	38,21				α_{yy}	40,59	
α_{zz}	16,53				α_{zz}	19,61	
$\langle\alpha\rangle$	29,14				$\langle\alpha\rangle$	31,79	
Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
α_{xx}	33,02	33,01	32,82	32,86	33,00	33,03	33,02
α_{yy}	38,72	38,47	38,54	38,53	38,74	38,86	38,79
α_{zz}	16,49	16,45	16,53	16,50	16,49	16,53	16,51
$\langle\alpha\rangle$	29,41	29,31	29,30	29,30	29,41	29,47	29,44
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
α_{xx}	35,75	37,59	35,39	35,49	35,77	35,79	35,78
α_{yy}	41,33	39,96	41,07	41,06	41,42	41,55	41,46
α_{zz}	19,67	21,59	19,67	19,63	19,68	19,75	19,71
$\langle\alpha\rangle$	32,25	33,05	32,04	32,06	32,29	32,37	32,31
Experimental							
$\alpha = 20,35 \times 10^{-24}$ esu							

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Os resultados obtidos para os valores da polarizabilidade linear $\alpha(-\omega; \omega)$ $\lambda = 1064nm]$ são importantes, mostrando uma equivalência de 41,42 e 44,75 ao utilizar as funções de base 6-311G(d) e 6-311++G(d), respectivamente na molécula isolada.

Para esse comprimento temos uma variação percentual para a molécula envolvida de [16,96% e 16,88% 6-311G(d)] e [10,14% e 10,04% em 6-311++G(d)] com Hirshfeld e CM5 respectivamente. Essa pequena diferença de percentual da polarizabilidade média linear sugere estabilidade desses valores frente às variações nas funções de base. Além disso, as variações percentuais da polarizabilidade linear se mantêm aproximadas mesmo quando mudamos dos grupos de cargas parciais.

Tabela 28 - CAM-B3LYP - 4MPMS Polarizabilidade linear $\alpha(-\omega; \omega)$ $\lambda = 1064\text{nm}(\text{esu})$

Isolada							
	6-311G(d)				6-311++G(d)		
α_{xx}	31,58				α_{xx}	35,33	
α_{yy}	51,30				α_{yy}	54,35	
α_{zz}	41,36				α_{zz}	44,55	
$\langle\alpha\rangle$	41,42				$\langle\alpha\rangle$	44,75	
Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
α_{xx}	31,63	31,63	31,60	31,61	31,60	31,58	31,60
α_{yy}	51,83	51,89	51,60	51,74	51,74	51,58	51,72
α_{zz}	41,37	41,23	41,37	41,32	41,28	41,32	41,32
$\langle\alpha\rangle$	41,61	41,58	41,52	41,56	41,54	41,49	41,55
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
α_{xx}	35,54	35,44	35,41	35,42	35,48	35,52	35,50
α_{yy}	55,01	54,98	54,72	54,87	54,92	54,76	54,91
α_{zz}	44,80	44,60	44,66	44,65	44,68	44,73	44,72
$\langle\alpha\rangle$	45,12	45,03	44,93	44,98	45,03	45,00	45,04
Experimental							
$\alpha = 50,0 \times 10^{-24}$ esu							

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Com base nos dados [$\alpha(-\omega; \omega)\lambda = 532\text{nm}$] pode-se observar que no parâmetro dinâmico o valor da polarizabilidade linear teórico se aproxima mais do experimental. Na molécula isolada encontramos 32,05 e 35,13 com acréscimos de 57,49% 72,62% nas funções de base polarizada e difusa.

Para Hirshfeld e CM5, nessa ordem, os percentuais de aumento são [59,06% e 54,41% 6-311G(d)] e [74,98% e 75,13% em 6-311++G(d)] respectivamente.

Dessa forma, os resultados indicam que qualquer grupo de carga pode influenciar os valores de polarizabilidade para $\alpha(-\omega; \omega)$ $\lambda = 532\text{nm}$. Contudo, além

do grupo de carga baseado no potencial eletrostático como Chelp, ChelpG e MK, os modelos Hirshfeld e CM5, que pertencem ao segundo grupo, mostraram-se interessantes para o cálculo da polarizabilidade linear da molécula em questão.

Tabela 29 - CAM-B3LYP - 3MPNP Polarizabilidade linear α ($-\omega; \omega$) $\lambda= 532\text{nm}$ (esu)

Isolada							
	6-311G(d)				6-311++G(d)		
α_{xx}	35,79				α_{xx}	38,72	
α_{yy}	43,33				α_{yy}	46,36	
α_{zz}	17,04				α_{zz}	20,32	
$\langle\alpha\rangle$	32,05				$\langle\alpha\rangle$	35,13	
Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
α_{xx}	36,47	36,40	36,11	36,17	36,44	36,51	36,47
α_{yy}	44,29	43,83	43,97	43,93	44,34	44,56	44,42
α_{zz}	17,01	16,96	17,05	17,02	17,01	17,05	17,03
$\langle\alpha\rangle$	32,60	32,40	32,37	32,38	32,60	32,71	32,64
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
α_{xx}	39,77	45,00	39,18	39,32	39,81	39,88	39,84
α_{yy}	47,74	45,87	47,27	47,25	47,91	48,19	48,00
α_{zz}	20,40	32,33	20,40	20,35	20,41	20,50	20,45
$\langle\alpha\rangle$	35,97	41,07	35,61	35,64	36,05	36,19	36,10
Experimental							
$\alpha = 20,35 \times 10^{-24}$ esu							

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

É possível observar que a molécula isolada de 4MPMS exibe valores teóricos de polarizabilidade calculados nas funções 6-311G(d) e 6-311++G(d), totalizando 44,70 e 48,40 respectivamente com incremento de 10,6% e 3,2%.

No contexto da 4MPMS submetida a interações, para comprimento $\lambda= 532\text{nm}$ em Hirshfeld e CM5 nessa ordem a mudança percentual de aumento são [10,16% e 10,02% 6-311G(d)] e [2,54% e 2,34% em 6-311++G(d)] nas duas condições. Os resultados apresentam pequena variância na propriedade física em análise.

Tabela 30 - CAM-B3LYP - 4MPMS Polarizabilidade linear α ($-\omega; \omega$) $\lambda= 532\text{nm}$ (esu)

Isolada							
---------	--	--	--	--	--	--	--

6-311G(d)		6-311++G(d)	
α_{xx}	33,13	α_{xx}	37,14
α_{yy}	56,47	α_{yy}	59,99
α_{zz}	44,50	α_{zz}	48,08
$\langle\alpha\rangle$	44,70	$\langle\alpha\rangle$	48,40

Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
α_{xx}	33,27	33,27	33,19	33,23	33,22	33,18	33,22
α_{yy}	57,41	57,50	56,99	57,23	57,25	56,99	57,23
α_{zz}	44,62	44,41	44,58	44,52	44,47	44,51	44,53
$\langle\alpha\rangle$	45,10	45,06	44,92	44,99	44,98	44,89	44,99

Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
α_{xx}	37,47	37,22	37,27	37,31	37,39	37,41	37,40
α_{yy}	61,16	61,44	60,64	60,91	61,00	60,79	60,98
α_{zz}	48,51	48,33	48,28	48,27	48,31	48,37	48,38
$\langle\alpha\rangle$	49,05	48,90	48,73	48,83	48,90	48,83	48,92

Experimental	
$\alpha = 50,0 \times 10^{-24}$ esu	

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Esses resultados sugerem que a densidade eletrônica da molécula se mantém consideravelmente estável às perturbações provenientes do campo elétrico incidente, mediante a troca das cargas e das funções de base. Claramente qualquer escolha de carga em funções polarizadas ou difusas resultará em bons resultados teóricos.

4.6 MOMENTO DE DIPOLO

As componentes e a magnitude do momento dipolo obtidas para as moléculas 3MPNP e 4MPMS isolada e na presença de cargas incorporadas, utilizando as aproximações DFT com as funções de base 6-311G(d), 6-311++G(d), podem ser observadas nas tabelas 31 e 32, respectivamente.

A comparação dos resultados com os dados experimentais não será possível, devido à inexistência dessa informação na literatura, para ambas as moléculas em estudo. Logo, faremos a comparação baseado na equação 38 entre os resultados teóricos tanto molécula isolada e quanto a envolvida, segue a tabela 31.

Ao comparar as magnitudes dos momentos de dipolo encontrados na molécula isolada 3MPNP usando as bases 6-311G(d) e 6-311++G(d), observou-se uma convergência dos valores para 6,33D e 6,70D, respectivamente. Perceba que, as componentes μ_x e μ_y na aponta para a mesma direção enquanto μ_z se apresenta na direção oposta. Além disso μ_z assume maior contribuição para a resultante do momento de dipolo. Em relação à molécula isolada em 6-311G(d) e 6-311++G(d) temos um percentual de diferença de 5,84%.

Seguindo o mesmo raciocínio de comparação nos modelos de carga Hirshfeld e CM5, na molécula envolvida os valores dos momentos de dipolo resultam no incremento percentual de 11,37% e 11,05% em 6-311G(d) e 12,23% em 6-311++G(d) para ambas as cargas. Sendo que a componente μ_z apresenta maior contribuição para o vetor.

Tabela 31 - CAM-B3LYP - 3MPNP Momento de dipolo em Debye em função dos grupos de carga

Isolada							
6-311G(d)				6-311++G(d)			
μ_x	-3,14			μ_x	-3,33		
μ_y	-5,39			μ_y	-5,69		
μ_z	1,12			μ_z	1,17		
μ	6,33			μ	6,70		
Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
μ_x	-3,48	-3,65	-3,47	-3,54	-3,36	-3,33	-3,39
μ_y	-6,09	-5,82	-6,03	-5,96	-6,19	-6,37	-6,26
μ_z	1,23	1,39	1,14	1,19	1,26	1,17	1,22
μ	7,12	7,01	7,05	7,03	7,16	7,28	7,22
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
μ_x	-3,77	-7,23	-3,72	-3,82	-3,61	-3,55	-3,65
μ_y	-6,52	-1,49	-6,43	-6,36	-6,66	-6,86	-6,73
μ_z	1,29	2,31	1,18	1,26	1,29	1,15	1,23
μ	7,64	7,72	7,52	7,52	7,69	7,82	7,75

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Ao se estabelecer percentuais comparativos entre a molécula isolada e a molécula envolvida, verifica-se um aumento de 8,06% para Hirshfeld e 15,70% para

Fonte: Elaborada pela autora (2023) CM5 em 6-311G(d), e de 9,22% para Hirshfeld e 15,66% CM5 em 6-311++G(d). Esses acréscimos estão relacionados

com a atuação do efeito de polarização quando a molécula é incorporada às cargas. Na molécula isolada aparece decréscimo um percentual de 2,86% usando a função 6-311++G(d) em relação à função 6-311G(d).

Tabela 32 - CAM-B3LYP - 4MPMS Momento de dipolo em Debye em função dos grupos de carga

Isolada							
	6-311G(d)			6-311++G(d)			
μ_x		-5,51		μ_x		5,47	
μ_y		-0,99		μ_y		0,96	
μ_z		-4,10		μ_z		3,97	
μ		6,94		μ		6,83	
Envolvida 6-311G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
μ_x	-6,10	-6,70	-5,97	-6,15	-6,25	-5,99	-6,12
μ_y	-1,11	-1,82	-0,94	-1,23	-1,14	-0,81	-1,00
μ_z	-5,31	-5,76	-4,54	-5,02	-5,30	-5,01	-5,16
μ	8,16	9,02	7,50	8,03	8,28	7,85	8,07
Envolvida 6-311++G(d)							
	NBO	Mulliken	Hirshfeld	CM5	MK	CHELP	CHELPG
μ_x	-6,00	-5,95	-5,93	-6,07	-6,17	-5,91	-6,04
μ_y	-1,10	-1,15	-0,91	-1,22	-1,08	-0,72	-0,93
μ_z	-5,25	-5,15	-4,43	-4,91	-5,24	-4,93	-5,10
μ	8,05	7,92	7,46	7,90	8,17	7,73	7,96

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Todas as componentes apontam para a mesma direção e a que mais contribuiu foi μ_y em ambas as funções de base na molécula em questão.

5 CONCLUSÃO

Neste estudo, destacamos a abordagem teórica na determinação da propriedade macroscópica de terceira ordem, da segunda hiperpolarizabilidade, da polarizabilidade linear e do momento dipolo de moléculas isoladas e envolvidas, em regimes estático e dinâmico de polarização. Para isso, simulamos um ambiente cristalino, onde construímos bulks dos cristais 3MPNP e 4MPMS com dimensões 17 x 17 x 17, no nível DFT com o funcional CAM-B3LYP e o uso de funções de base polarizadas 6-311G(d) e 6-311++G(d). Utilizamos uma metodologia de supermolécula, a qual foi associada a um esquema iterativo baseado na polarização eletrostática. Para representar os átomos adjacentes à unidade assimétrica nas moléculas envolvidas, empregamos cargas pontuais. Três grupos de cargas foram utilizados para calcular as propriedades físicas lineares e não lineares em ambas as moléculas: o primeiro grupo com base na teoria de orbitais, o segundo na fragmentação da densidade eletrônica, e o último grupo no potencial eletrostático. Realizamos substituições de cargas relativas a cada grupo em torno da unidade assimétrica, com o objetivo de analisar as mudanças em relação à propriedade física macroscópica de terceira ordem e avaliar quais grupos de carga são capazes de reproduzir resultados teóricos mais próximos dos dados experimentais.

Referente à propriedade macroscópica de terceira ordem, χ^3 , observou-se que a estrutura 3MPNP em qualquer comprimento de onda ou grupo de cargas apresentou resultados teoricamente coerentes e próximos dos valores experimentais para a função de base polarizada 6-311G(d). No entanto, a um comprimento de onda $\lambda = 532nm$, e função de base difusa (6-311G++(d)), notamos um aumento significativo dessa grandeza em todos os grupos de cargas pontuais. Essa variação pode ser atribuída, em grande parte, ao ambiente cristalino em que o estudo foi conduzido, bem como ao maior alcance proporcionado pela função de base 6-311++G(d) em comparação com a função de base 6-311G(d), devido à correção de longo alcance dos elétrons mais distantes do núcleo atômico. Isso ressalta a importância de escolher cuidadosamente uma função de base apropriada ao realizar análises físicas macroscópicas de terceira ordem.

Quanto à carga, ao comparar nossos resultados com dados experimentais, observamos que, apesar das diferenças entre os modelos de carga (NBO, Mulliken, Hirshfeld, CM5, MK, CHELP, CHELPG), qualquer grupo de carga apresenta bons resultados para o cálculo teórico da propriedade física não linear utilizando a função de base 6-311G++(d), exceto no caso da carga de Mulliken. Isso sugere que o modelo de carga de Mulliken pode não ser adequado para o cálculo da propriedade macroscópica de terceira ordem. Embora Mulliken e NBO pertençam ao mesmo grupo de carga, NBO apresenta melhores resultados e bem próximos aos demais pertencentes a outros grupos de carga. O motivo é que NBO utiliza-se de orbitais ortonormais e, por isso, consegue obter um número maior de elétrons envolvidos na ligação dentro do sistema. Dito isso, é um modelo mais sofisticado, pois corrige as falhas de Mulliken pouco sensíveis às funções de base maiores, como a 6-311++G(d).

Em última análise, nossos cálculos, usando a abordagem de supermolécula via DFT, indicam que a resposta não linear à presença de um campo elétrico intenso na estrutura 3MPNP é teoricamente possível e mostram que as funções de base tiveram influência na intensidade do efeito físico não linear, χ^3 , especialmente no regime dinâmico, sugerindo que o ambiente cristalino desempenha um papel importante no contexto de polarização.

Seguindo esse raciocínio, a escolha da função de base difusa foi vantajosa em todos os modelos de carga, exceto com a carga Mulliken, sugerindo que a função 6-311++G(d) é mais adequada para calcular a hiperpolarizabilidade, porque estende a função de onda e auxilia na descrição eletrônica do sistema. Esses efeitos de polarização têm implicações importantes para pesquisas futuras em sistemas similares.

A metodologia teórica aplicada na estrutura 4MPMS demonstra que os resultados obtidos para a propriedade macroscópica de terceira ordem estão na mesma ordem de grandeza dos dados experimentais, conforme evidenciado na tabela 7. Além disso, a análise revela que, ao utilizar qualquer um dos três grupos de cargas parciais disponíveis, os resultados permanecem consistentes com os dados experimentais, enfatizando que qualquer escolha de cargas parciais produz resultados de qualidade. Além disso, a utilização da função de base 6-311++G(d) mostrou-se mais uma vez vantajosa, uma vez que essas funções descrevem com

maior precisão o comportamento dos elétrons em regiões mais afastadas dos núcleos atômicos.

Apresentamos também uma análise teórica da propriedade macroscópica de terceira ordem χ^3 da molécula envolvida em relação à molécula isolada para as duas moléculas. Em 3MPNP ao usar a função 6-311G(d), observamos mínimas mudanças percentuais com mudanças de cargas ao redor da unidade assimétrica. Os modelos de cargas que mais impactaram o sistema foi NBO (31,25%), MK (32,86%), Chelp (39%) e ChelpG (35,39%) em $\lambda = 532nm$, indicando que Mulliken, Hirshfeld e CM5 tiveram um efeito menor nos resultados da propriedade χ^3 considerando essa função de base, tanto no regime estático quanto no dinâmico em $\lambda = 1064nm$. A função de base difusa (6-311G++(d)) demonstrou produzir aumentos percentuais notáveis em comparação com a função de base polarizada (6-311G(d)), especialmente com a carga de Mulliken. No entanto, as cargas de Hirshfeld e CM5 mostraram consistência e melhoria nas propriedades para essa função. Na 4MPMS nota-se um discreto aumento percentual em todos os casos, tanto com a função de base 6-311G(d) quanto com a 6-311G++(d), indicando a consistência dos resultados teóricos. Os maiores aumentos percentuais ocorreram a um comprimento de onda $\lambda = 532nm$, particularmente nas cargas do primeiro grupo. É importante destacar que os resultados para essa estrutura são principalmente influenciados pelo tamanho das funções de base utilizadas.

Em se tratando do índice de refração, concluímos que nas duas moléculas (3MPNP e 4MPMS) as mudanças dos grupos de carga não exerceram efeito marcante nos resultados para as propriedades físicas investigadas. No entanto, ao substituímos as funções de base 6-311G(d) para 6-311G++(d), ocorreram pequenas variações nos índices de refração.

Essa mudança acontece porque as funções de bases (++) são melhores para explicar a localização dos elétrons em áreas mais afastadas do núcleo, o que proporciona melhor compreensão das propriedades físicas dependentes do índice de refração. Assim, conclui-se que o índice de refração nas moléculas é influenciado pela escolha da função de base, e não pelas características dos grupos de carga.

Quanto aos resultados obtidos para a segunda hiperpolarizabilidade $\langle \gamma \rangle$ em regime estático e dinâmico, a molécula 3MPNP demonstrou consistência nos

resultados teóricos com pouca influência dos grupos de carga, tanto na base polarizada quanto na difusa. A segunda hiperpolarizabilidade na molécula envolvida por cargas tem os valores médios de $\langle \gamma \rangle$ semelhantes na base 6-311G(d). Já na presença da base 6-311++G(d), o valor médio no modelo de Mulliken foi divergente em relação às outras cargas. A inclusão de funções polarizadas (++) resultou no aumento do valor médio $\langle \gamma \rangle$ para todos os tipos de carga. O modelo de Mulliken foi o mais afetado, devido à dependência da função de base 6-311++G(d), que introduziu variações nos resultados, por ser uma função maior que a 6-311G(d).

Na análise da 4MPMS concluímos que a média da hiperpolarizabilidade para qualquer grupo de carga oferece resultados próximos aos da molécula isolada no caso estático com pequeno efeito na magnitude da segunda hiperpolarizabilidade média, como visto na tabela 16. Para o caso dinâmico os resultados demonstram que os três diferentes grupos de cargas produzem resultados teóricos aceitáveis, com pequenas variações percentuais da hiperpolarizabilidade segundo o que se constatado na tabela 18 e 20.

Isso comprova que a escolha de qualquer grupo de cargas para 3MPMS, exceto Mulliken, e 4MPMS pode entregar bons resultados para a segunda hiperpolarizabilidade não linear.

Em relação à polarizabilidade linear da molécula 3MPNP, caso estático, observamos que as variações nos valores da polarizabilidade linear são pouco sensíveis às mudanças de cargas para qualquer uma das funções de base. No regime dinâmico $\lambda = 1064nm$, os valores da polarizabilidade linear para isolada e envolvida foram mínimos, e em $\lambda = 532nm$ observamos que a polarizabilidade linear teórica se aproxima mais dos valores experimentais. Dessa forma, os resultados indicam que a escolha de qualquer grupo de carga pouco afeta a polarizabilidade linear nas moléculas em questão.

A análise da polarizabilidade linear para a 4MPMS revela resultados consistentes. Tanto no cenário estático quanto dinâmico, a transição para diferentes funções de base não causa alterações substanciais nos valores. No caso estático, as variações percentuais em relação às moléculas isoladas e aos valores experimentais são pequenas, indicando estabilidade na polarizabilidade linear. Os resultados obtidos para o comprimento $\lambda = 1064nm$ também demonstram

consistência, com valores teóricos próximos entre as funções de base 6-311G(d) e 6-311++G(d) na molécula isolada. Quando a molécula interage com cargas, as variações percentuais são igualmente modestas, sugerindo que a polarizabilidade linear permanece estável mesmo diante a troca de grupo de modelo cargas. Em última análise, os resultados reforçam a confiabilidade da polarizabilidade linear da 4MPMS, demonstrando que essa propriedade física se mantém consistente e estável, independentemente das variações nas funções de base e nas cargas parciais.

Embora não seja possível realizar comparações do momento de dipolo para as duas estruturas com dados experimentais devido à falta de informações na literatura, essas análises destacam a convergência dos resultados teóricos entre a molécula isolada e a molécula envolvida, sugerindo que as bases e os grupos de carga escolhidos proporcionam resultados consistentes e coerentes em relação aos momentos de dipolo para ambas as moléculas em estudo. Isso ressalta a estabilidade das propriedades estudadas frente a variações nas funções de base e os grupos de carga.

Em resumo, os cálculos teóricos forneceram resultados significativos para a propriedade macroscópica de terceira ordem. Todos os modelos de cargas, exceto Mulliken (3MPNP), mostraram-se adequados para futuras análises teóricas, uma vez que estão mais próximos dos valores experimentais. A combinação do funcional CAM-B3LYP com funções de base difusas produziu resultados mais expressivos, embora tenham diferido dos resultados experimentais na carga de Mulliken no comprimento de onda $\lambda = 532nm$. Essas descobertas contribuem para a compreensão da resposta não linear de moléculas centrossimétricas e seu potencial para aplicações em óptica não linear.

Acreditamos que as notáveis propriedades dinâmicas físicas apresentadas por esses cristais orgânicos possam servir como incentivo para pesquisadores atuantes na área de dispositivos fotônicos avançados a investigar suas capacidades de maneira mais abrangente.

REFERÊNCIAS

- ALCÁCER, L. **Introdução à química quântica computacional**. Lisboa: IST, 2007. [s.l: s.n.]. v. 4
- ARAÚJO, D. M. D. S. “Design” de novos derivados da ftalocianina de zinco para emprego em óptica não-linear. 2012.
- BETWEEN, C. *et al.* Artigo. v. 44, n. 2, p. 161–171, 2021.
- BOYS, S. F.; A, P. R. S. L. Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 200, n. 1063, p. 542–554, 1950.
- BRENEMAN, C. M.; WIBERG, K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. **Journal of Computational Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 361–373, 1990.
- 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**, v. 653, p. 122–130, 1 jun. 2016.
- CHAMPAGNE, B. *et al.* **Theoretical chemistry in Belgium**. [s.l: s.n.]. v. 132
- CHAMPAGNE, B.; BISHOP, D. M. Calculations of nonlinear optical properties for the solid state. [s.l: s.n.]. v. 126
- CHIRLIAN, L. E.; FRANCL, M. M. Atomic charges derived from electrostatic potentials: A detailed study. **Journal of Computational Chemistry**, v. 8, n. 6, p. 894–905, 1987.
- CHU, C. H.; LEUNG, C. W. The convolution equation of Choquet and Deny on [IN]-groups. **Integral Equations and Operator Theory**, v. 40, n. 4, p. 391–402, 2001.
- DENIS, P. A. Basis Set Requirements for Sulfur Compounds in Density Functional Theory: a Comparison between Pople-Type Basis Sets. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 1, p. 900–907, 2005.
- EDITION, S.; KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **Wolfram Koch , Max C . Holthausen A Chemist ' s Guide to**. [s.l: s.n.]. v. 3
- FEDERAL, U.; DUTRA, S. Cálculos de Propriedades Elétricas da Molécula de Metanol Incluindo Correções Vibracionais e Correlação Eletrônica. 2009.

FONSECA GUERRA, C. *et al.* Voronoi Deformation Density (VDD) Charges: Assessment of the Mulliken Methods for Charge Analysis. **J Comput Chem**, v. 25, n. Vdd, p. 189–210, 2004.

FONSECA, P. DA S. Síntese e Caracterização de Chalconas e Dichalconas contendo unidades 1,2,3-triazólicas. p. 214, 2012.

GONC, M. Estudos de fenômenos óticos não lineares em nanocristais semicondutores para aplicações como marcadores biológicos. 2012.

GUADAGNINI, P. H.; BRUNS, R. E. **Cargas Atômicas em Moléculas. Química Nova**, 1996.

GUILLAUME, M. *et al.* Theoretical investigation of the linear and second-order nonlinear susceptibilities of the 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide (POM) crystal. **Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 15, p. 7390–7400, 2004.

HAI DUKE, R. L. A. Régis Tadeu Santiago Novas parametrizações de funcionais híbridos para uso em cálculos relativísticos São Carlos. 2014.

HIGO, T. *et al.* Large magneto-optical Kerr effect and imaging of magnetic octupole domains in an antiferromagnetic metal. **Nature Photonics**, v. 12, n. 2, p. 73–78, 2018.

HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. **Theoretica Chimica Acta**, v. 44, n. 2, p. 129–138, 1977.

JANJUA, M. R. S. A. *et al.* Prediction of remarkably large second-order nonlinear optical properties of organoimido-substituted hexamolybdates. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 15, p. 3576–3587, 2009.

JUNG, J. Y. *et al.* Involvement of Bcl-2 family and caspases cascade in sodium fluoride-induced apoptosis of human gingival fibroblasts. **Korean Journal of Physiology and Pharmacology**, v. 10, n. 5, p. 289–295, 2006.

KLEINMAN, D. A. Nonlinear dielectric polarization in optical media. **Physical Review**, v. 126, n. 6, p. 1977–1979, 1962.

KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Density functional theory of electronic structure. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 12974–12980, 1996.

KURTZ, H. A.; STEWART, J. J. P.; DIETER, K. M. Calculation of the nonlinear optical properties of molecules. **Journal of Computational Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 82–87, 1990.

MAO, J. X. Atomic Charges in Molecules: A Classical Concept in Modern Computational Chemistry. **Postdoc journal**, v. 2, n. 2, 2014.

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. 2012.

MELO, J. O. F. *et al.* Heterociclos 1,2,3-triazólicos: Histórico, métodos de preparação, aplicações e atividades farmacológicas. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 569–579, 2006.

MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I. **The Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 10, p. 1833–1840, 1955.

NITHYA, R. *et al.* Structural and spectral properties of 4-bromo-1-naphthyl chalcones: A quantum chemical study. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 24, p. 6594–6602, 2011.

NOODLEMAN, L. *et al.* Density Functional Theory. **Comprehensive Coordination Chemistry II**, 2004.

NOWAKOWSKA, Z. A review of anti-infective and anti-inflammatory chalcones. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 42, n. 2, p. 125–137, 2007.

OLSEN, S. T. *et al.* Computational methodology study of the optical and thermochemical properties of a molecular photoswitch. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 5, p. 896–904, 2015.

PEDROZA, A. . Teoria do funcional da densidade uma possível solução para o problema de muitos elétrons da mecânica quântica. **Physicae Organum**, v. 2, 2016.

PRABHU, S. R. *et al.* Synthesis, growth, structural characterization, Hirshfeld analysis and nonlinear optical studies of a methyl substituted chalcone. **Journal of Molecular Structure**, v. 1136, p. 244–252, 2017.

REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. Natural population analysis. **The Journal of Chemical Physics**, v. 83, n. 2, p. 735–746, 1985.

RIPAULT, Q. *et al.* Investigation of a planar optical waveguide in 2D PPLN using Helium implantation technique. **Optics Express**, v. 21, n. 6, p. 7202, 2013.

RODRÍGUEZ, F. J. *et al.* Multipolar tensor analysis of second-order nonlinear optical response of surface and bulk of glass. **Optics Express**, v. 15, n. 14, p. 8695, 2007.

SANTOS, O. L. DOS. Estudo teórico de (hiper) polarizabilidades de cristais orgânicos. 2016.

SIGFRIDSSON, E.; RYDE, U. Comparison of methods for deriving atomic charges from the electrostatic potential and moments. **Journal of Computational Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 377–395, 1998.

SINGH, U. C.; KOLLMAN, P. A. An approach to computing electrostatic charges for molecules. **Journal of Computational Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 129–145, 1984.

SOUSA, L. *et al.* Conjunto de Bases Gaussianas Aumentado de Qualidade quádrupla Zeta de Valência para os Átomos K e Sc – Kr: Aplicação em Cálculos HF, MP2 e DFT de Propriedades Elétricas Moleculares. [s.d.].

SOUZA, G. B. SÍNTESE DE CHALCONAS POR CONDENSAÇÃO DE CLAISEN SCHMIDT: UM ESTUDO DA RELAÇÃO ESTRUTURA versus ATIVIDADES BIOLÓGICAS. p. 163, 2019.

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**, v. 443, n. 1–3, p. 87–91, 2007.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. Eduardo zeiger. **Plant Physiology**, p. 690, 2002.

VIEIRA, L. C. C.; PAIXÃO, M. W.; CORRÊA, A. G. Green synthesis of novel chalcone and coumarin derivatives via Suzuki coupling reaction. **Tetrahedron Letters**, v. 53, n. 22, p. 2715–2718, 2012.

VINAYA, PP, PRABHU, AN, BHAT, KS E UPADHYAYA, V. Synthesis, growth and characterization of a long-chain π -conjugation based methoxy chalcone derivative single crystal; a third order nonlinear optical material for optical limiting applications. **Optical Materials** , v. 89, pág. 419-429, 2019.

VOITYUK, A. A.; STASYUK, A. J.; VYBOISHCHIKOV, S. F. A simple model for calculating atomic charges in molecules. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 36, p. 23328–23337, 2018.

WANG, B.; LI, S. L.; TRUHLAR, D. G. Modeling the partial atomic charges in inorganometallic molecules and solids and charge redistribution in lithium-ion cathodes. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 10, n. 12, p. 5640–5650, 2014.