



**Universidade Estadual de Goiás
Unidade Universitária de Ciências Exatas e
Tecnológica
Programa de Pós-Graduação em Ciências
Moleculares**



EFEITO DE SOLVENTE SOBRE AS PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES DE CHALCONAS E ANÁLOGOS

GLAUCIANE BERTOLDO

Orientador: Prof. Dr. Heibbe Cristhian B. de Oliveira

ANÁPOLIS – GO, 2014



**Universidade Estadual de Goiás
Unidade Universitária de Ciências Exatas e
Tecnológica
Programa de Pós-Graduação em Ciências
Moleculares**



EFEITO DE SOLVENTE SOBRE AS PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES DE CHALCONAS E ANÁLOGOS

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Ciência Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

GLAUCIANE BERTOLDO

Orientador: Prof. Dr. Heibbe Cristhian B. de Oliveira

ANÁPOLIS – GO, 2014

Bertoldo, Glauciane Araújo Carvalho.

Estudo Teórico do Efeito do Solvente sobre as propriedades ópticas não lineares de Chalconas e análogos - 2014.

83 folhas. il figuras.

Orientador: Prof. Dr. Heibbe Cristhian Benedito de Oliveira

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 2014.

1. Chalcona. 2. Efeito do Solvente. 3. Propriedades Elétricas. I Título

**EFEITO DE SOLVENTE SOBRE AS PROPRIEDADES ÓPTICAS
NÃO-LINEARES DE CHALCONAS E ANÁLOGOS**

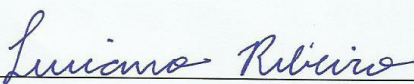
GLAUCIANE ARAÚJO CARVALHO BERTOLDO

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

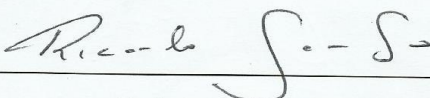
Aprovada por:



Prof. Dr. Heibbe Cristhian B. de Oliveira



Prof. Dr. Luciano Ribeiro (UnUCET-UEG)



Prof. Dr. Ricardo Gargano (IF-UnB)

ANÁPOLIS – GO
JULHO 2014

*Dedico este trabalho:
aos meus pais, Manoel José e Eva (in memória); às minhas filhas, Maria Eva e
Clarissa; aos meus irmãos e a meu esposo Gilson.*

“Será preciso, contudo, ser cauteloso com aquilo que fizer, e no que acreditar; é necessário que não tenha medo da própria sombra, e que aja com equilíbrio, prudência e humanidade, de modo que o excesso de confiança não o torne incauto, e a desconfiança excessiva não o faça intolerante.”

Maquiavel

Agradecimentos

Os agradecimentos são um momento especial, quando chegamos aqui, falamos muito obrigado, mas a que e quem, então fazemos uma retrospectiva de

tudo e percebemos que as pessoas são muito importantes nas nossas vidas algumas até fundamentais.

A verdade é que essas pessoas merecem minha gratidão e meu reconhecimento. A todos gostaria de prestar aqui uma homenagem.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Heibbe Cristhian pela sua paciência e amizade fica uma frase de Saint-Exupéry que eu gosto muito; “Aqueles que passam por nós não vão sós. Deixam um pouco de si, levam um pouco de nós”.

Ao professor, Dr. Ademir Camargo com o qual aprendi muito eu cito Henry Adams; “Um professor afeta a eternidade; é impossível dizer até onde vai sua influência.”

Ao Prof. Dr. Kleber Carlos Mundim, pela sua cordialidade quando e quanto precisei do IQ-UnB, lembrei-me de Mahatma Gandhi; “A bondade deve estar ligada ao saber. A simples bondade pouco adianta; é o que tenho constatado.”

Ao Prof. Dr. Davi Alexsandro pelas suas contribuições filosóficas, coloco uma frase de Nietzsche; “Quem só tem o espírito da história não compreendeu a lição da vida e tem sempre de retomá-la. É em ti mesmo que se coloca o enigma da existência: ninguém o pode resolver senão tu!”

Aos professores da UEG que contribuíram ao longo da minha formação: Dra. Samanta, Dra. Valdirene, Dr. Solemar, cito Galileu; “Não se pode ensinar nada a um homem; só é possível ajudá-lo a encontrar a coisa dentro de si.”

Aos meus melhores amores: Dona Evinha (mainha), Seu Manoel (painho) Maria Eva e Clarissa (minhas belas filhas), cito Roberto Freire; “O amor é tanto, não quanto. Amar é enquanto, portanto. Ponto”.

Aos meus outros amores: Gilson, Gladistone, Glêide, Cléia, Walter, Walkiria, Kátia, Mariana, Amanda, Juliana, João Pedro, Ana Maria, Alice, Otávio e Bernardo, vai Platão; “Quem ama extremamente, deixa de viver em si e vive no que ama”.

Aos meus amigos: Rosa, José William, Ailton e Inalda, coloco um pensamento de Saint-Exupéry; “Ninguém pode criar velhos companheiros. Nada vale o tesouro

de tantas horas mal vividas juntos, de tantas recordações comuns, de tantas esperanças, de tantas desavenças, de tantas reconciliações, de tantos impulsos afetivos. Seria inútil plantar um carvalho sem a esperança de ter, em breve, o abrigo de suas folhas.”

Aos colegas: Daniel (UnB), Guilherme (UnB) e Wanderley (SEEDF) pela ajuda com a dissertação e amizade ofereço-lhes Clarice Lispector; “Um amigo me chamou pra cuidar da dor dele, guardei a minha no bolso. E fui.”

A minha mãe, mais uma vez, homenageio-a com uma poesia da minha querida irmã Cléia.

Mainha

Silenciou sua voz, no fazer cantar de um passarinho...

Distanciou do olhar, lembranças não passar...

Vivenciou sonhos, construiu história...

Propiciou vitórias, fez valer seu viver.

Saudade física. Memória viva, um eterno lembrar...

Dormindo está. Acordada no recordar...

Valente, guerreira, Ah! Mainha...

Partiu...Um anjo no céu surgiu.

Quando ao cair da noite, é a estrela a brilhar...

Ao nascer o dia, o sol a clarear...

A dor que deveras sinto, alegria ao te lembrar...

Solitária, sua presença a me acompanhar.

Pudera eu, mais um instante ao lado seu...

Quisera eu, um beijar, que não beijei...

Fizesse eu, o tempo voltar e um segundo eternizar...

Diria eu, pra sempre vou te amar.

(Cléia Antônia, irmã)

LISTA DE ABREVIATURAS

Ab initio - Primeiros Princípios.

ABO - A aproximação de Born-Oppenheimer.

DFT - *Density Functional Theory* (Teoria do Funcional da Densidade).

GGA - *Generalized Gradient Approximation* (Aproximação do Gradiente Generalizado).

HF - Hartree-Fock.

HFR - Hartree-Fock-Roothan.

KS - Kohn-Sham.

LCAO- *Linear Combination of Atomic Orbitals* (Combinação Linear de Orbitais Atômicos).

LDA - *Local Density Approximation* (Aproximação da Densidade Local).

LYP, Lee-Yang-Parr.

MP2, Second-order Moller-Plesset perturbation theory.

RHF, Restricted Hartree-Fock.

SCF, "Self Consistent Field" (Campo Auto-Consistente).

STO, "Slater Type Orbitals" (Orbitais do tipo Slater).

THF, Tetraidrofurano.

PCM, Polarizable Continuum Method.

DHF, Time dependent Hartree-Fock theory.

ONL, Óptica Não-Linear.

esu, Unidades eletrostáticas.

D, Debye.

DMSO, Dimetilsufóxido.

H, Operador Hamiltoniano.

J, Termo Coulômbico.

K, Termo de Correlação e Troca.

T, Energia cinética da partícula.

V, Energia potencial da partícula.

μ , Momento de dipolo.

α , Polarizabilidade Linear.

β , Primeira hiperpolarizabilidade estática.

γ , Segunda hiperpolarizabilidade.

Ψ , Função de Onda.

X_i , Orbital Molecular.

$\rho(\mathbf{r})$, Densidade Eletrônica.

Resumo

Uma classe de moléculas orgânicas que contém pontes conjugadas associadas a grupo D-A, e que apresentam potencial óptico não linear de segunda e terceira ordem são as chalconas, as quais são definidas como cetonas α,β

insaturadas onde tanto a carbonila quanto os fragmentos olefínicos estão ligados a anel aromático. Chalconas apresentam vários estudos de isolamento, identificação e investigação de propriedades biológicas, além de apresentar um amplo espectro de utilização para a área da fotônica e medicina. Por causa das suas excepcionais propriedades eletrônicas também têm sido investigados no campo da fotônica, como por exemplo, na área da Óptica Não-Linear. Em função desta importância, neste trabalho, estudamos as Propriedades Elétricas de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes. Utilizamos o Método de Hartree-Fock (HF), Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) com o conjunto de função de base 6-31+G(d) para descrição da estrutura eletrônica. Os efeitos de solvente foram tratados por meio do Modelo Contínuo Polarizável (PCM) e os cálculos das propriedades elétricas foram realizados usando os métodos de Campo Finito e Perturbação Acoplada de Hartree-Fock.

Palavras chave: Chalconas, efeito do solvente, propriedades elétricas.

Abstract

A class of organic molecules that possesses conjugated bridges associated with a Donor-Acceptor group, and that exhibits nonlinear optics potential of second and third order are chalcones, which is defined as α , β unsaturated ketones where both

carbonyl and olefinic groups are attached to the aromatic ring. Chalcones have many isolating studies, identification and biological properties investigation and also have a wide application range in photonics and medicine. Due to its exceptional electrical properties they have been investigated in photonics field, for instance, in nonlinear optics. Regarding its importance, in this work, we studied chalcones electrical properties in gas phase and in different solvent moieties. We used Hartree-Fock (HF) method, Density Functional Theory (DFT) and Møller-Plesset Perturbation Theory of second order (MP2) using 6-31+G(d) basis set for electronic structure description. The solvent effects were generated by means of Polarizable Continuum Model (PCM) and the electrical properties calculations were carried out employing Finite Field and Couple Perturbed Hartree-Fock methods.

Keywords: Chalcones, solvent effect, electrical properties.

Lista de Figuras

Figura 1: <i>Estrutura química da p-nitroanilina (pNA)</i>	2
Figura 2: <i>Numeração e designação dos anéis aromáticos de chalconas</i>	3
Figura 3: <i>Representação do sistema de coordenadas molecular de um sistema qualquer</i>	5

Figura 4: Esquema de síntese de Chalconas via Condensação de Claisen-Schmidt.	29
Figura 5: Estrutura geral das chalcona analisadas.....	30
Figura 6: Momento de dipolo $\mu(D)$ em função do solvente obtidos nos níveis de cálculo: (a) HF/6-31+G(d); (b) MP2/6-31+G(d); (c) wB97/6-31+G(d); (d) M06HF/6-31+G(d); (d) CAM-B3LYP/6-31+G(d) e (e) B2PLYP/6-31+G(d). Resultados obtidos usando a geometria calculada no nível MP2/6-31G(d).	38
Figura 7: Valor médio da polarizabilidade linear em função do solvente obtidos nos níveis de cálculo: (a) HF/6-31+G(d); (b) MP2/6-31+G(d); (c) wB97/6-31+G(d); (d) M06HF/6-31+G(d); (d) CAM-B3LYP/6-31+G(d) e (e) B2PLYP/6-31+G(d). Resultados obtidos usando a geometria calculada no nível MP2/6-31G(d).	41
Figura 8: Projeção da primeira hiperpolarizabilidade ao longo do momento de dipolo (β_{vec}) em função do solvente obtidos nos níveis de cálculo: (a) HF/6-31+G(d); (b) MP2/6-31+G(d); (c) wB97/6-31+G(d); (d) M06HF/6-31+G(d); (d) CAM-B3LYP/6-31+G(d) e (e) B2PLYP/6-31+G(d). Resultados obtidos usando a geometria calculada no nível MP2/6-31G(d).	44
Figura 9: Primeira hiperpolarizabilidade total (β_{tot}) em função do solvente obtidos nos níveis de cálculo: (a) HF/6-31+G(d); (b) MP2/6-31+G(d); (c) wB97/6-31+G(d); (d) M06HF/6-31+G(d); (d) CAM-B3LYP/6-31+G(d) e (e) B2PLYP/6-31+G(d). Resultados obtidos usando a geometria calculada no nível MP2/6-31G(d).	45
Figura 10: Valor médio da segunda hiperpolarizabilidade em função do solvente obtidos nos níveis de cálculo: (a) wB97/6-31+G(d); (b) M06HF/6-31+G(d); (c) CAM-B3LYP/6-31+G(d) e (d) B2PLYP/6-31+G(d). Resultados obtidos usando a geometria calculada no nível MP2/6-31G(d).	48

Lista de Tabelas

Tabela 1: Grupos funcionais presentes nas chalconas estudados, de acordo com a Figura 5.	30
Tabela 2: Influência do conjunto de funções de base sobre os parâmetros geométricos da chalcona 1A em fase gasosa.	34

Tabela 3: Valores do rmsd (em Å) comparando a geometria de cada composto otimizado em diferentes solventes com as geometrias obtidas em fase gasosa.	35
Tabela 4: Resultados MP2/6-31G(d) para alguns parâmetros geométricos selecionados (comprimentos e ângulos de ligações em Å e ° respectivamente) das chalconas e análogos em fase gasosa e em diferentes solventes.	36
Tabela 5: Resultados MP2/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d) para a razão $\beta_{vec}\beta_{tot}$ obtida a partir dos dados dos gráficos mostrados nas Figuras 8 e 9 de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes.	46

Tabela A 1: Resultados HF/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d) para o momento de dipolo $\mu(D)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes.	54
Tabela A 2: Resultados MP2/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d) para o momento de dipolo $\mu(D)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes.	54
Tabela A 3: Resultados wB97 para o momento de dipolo $\mu(D)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	55
Tabela A 4: Resultados M06HF para o momento de dipolo $\mu(D)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31+G(d).	55
Tabela A 5: Resultados CAM-B3LYP para o momento de dipolo $\mu(D)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	55
Tabela A 6: Resultados B2PLYP para o momento de dipolo $\mu(D)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	56
Tabela A 7: Resultados HF para a polarizabilidade linear $\alpha(10 - 24esu)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	56
Tabela A 8: Resultados MP2 para a polarizabilidade linear $\alpha(10 - 24esu)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	56
Tabela A 9: Resultados wB97 para a polarizabilidade linear $\alpha(10 - 24esu)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	57
Tabela A 10: Resultados M06HF para a polarizabilidade linear $\alpha(10 - 24esu)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	57
Tabela A 11: Resultados CAM-B3LYP para a polarizabilidade linear $\alpha(10 - 24esu)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	57
Tabela A 12: Resultados B2PLYP para a polarizabilidade linear $\alpha(10 - 24esu)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	58
Tabela A 13: Resultados HF para a primeira hiperpolarizabilidade β_{vec} (10 - 30esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	58

Tabela A 14: Resultados MP2 para a primeira hiperpolarizabilidade β_{vec} (10 – 30esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	58
Tabela A 15: Resultados wB97 para a primeira hiperpolarizabilidade β_{vec} (10 – 30esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	59
Tabela A 16: Resultados M06HF para a primeira hiperpolarizabilidade β_{vec} (10 – 30esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	59
Tabela A 17: CAM-B3LYP para a primeira hiperpolarizabilidade β_{vec} (10 – 30esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	59
Tabela A 18: Resultados B2PLYP para a primeira hiperpolarizabilidade β_{vec} (10 – 30esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	60
Tabela A 19: Resultados HF para a primeira hiperpolarizabilidade β_{tot} (10 – 30esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	60
Tabela A 20: Resultados MP2 para a primeira hiperpolarizabilidade β_{tot} (10 – 30esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	60
Tabela A 21: Resultados wB97 para a primeira hiperpolarizabilidade β_{tot} (10 – 30esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	61
Tabela A 22: Resultados M06HF para a primeira hiperpolarizabilidade β_{tot} (10 – 30esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	61
Tabela A 23: Resultados CAM-B3LYP para a primeira hiperpolarizabilidade β_{tot} (10 – 30esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	61
Tabela A 24: Resultados B2PLYP para a primeira hiperpolarizabilidade β_{tot} (10 – 30esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	62
Tabela A 25: Resultados HF para a razão $\beta_{vec}\beta_{tot}$ obtida a partir dos dados das Tabelas A 13 e A 19 de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	62
Tabela A 26: Resultados MP2 para a razão $\beta_{vec}\beta_{tot}$ obtida a partir dos dados das Tabelas A 14 e A 20 de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	62
Tabela A 27: Resultados wB97 para a razão $\beta_{vec}\beta_{tot}$ obtida a partir dos dados das Tabelas A 15 e A 21 de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	63
Tabela A 28: Resultados M06HF para a razão $\beta_{vec}\beta_{tot}$ obtida a partir dos dados das Tabelas A 16 e A 22 de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).	63

Tabela A 29: Resultados CAM-B3LYP para a razão $\beta_{vec}\beta_{tot}$ obtida a partir dos dados das Tabelas A 17 e A 23 de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).....	63
Tabela A 30: Resultados B2PLYP para a razão $\beta_{vec}\beta_{tot}$ obtida a partir dos dados das Tabelas A 18 e A 24 de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).....	64
Tabela A 31: Resultados wB97 para a segunda hiperpolarizabilidade γ (10 – 36esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).....	64
Tabela A 32: Resultados M06HF para a segunda hiperpolarizabilidade γ (10 – 36esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).....	64
Tabela A 33: Resultados CAM-B3LYP para a segunda hiperpolarizabilidade γ (10 – 36esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).....	65
Tabela A 34: Resultados B2PLYP para a segunda hiperpolarizabilidade γ (10 – 36esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).....	65

Sumário

LISTA DE ABREVIATURAS.....	9
Capítulo 1.....	1
1 Introdução.....	1
Capítulo 2.....	5
2 Fundamentação Teórica.....	5
2.1 O Problema Molecular.....	5
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer.....	6
2.3 Aproximação de Hartree-Fock.....	9
2.4 Métodos Perturbativos.....	16
2.4.1 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger.....	17
2.4.2 Teoria de Perturbação de MØller-Plesset.....	20
2.5 Teoria do Funcional Densidade.....	22
2.5.1 Equações de Kohn-Sham.....	23
2.6 Métodos de Campo Finito e Perturbação Acoplada Hartree-Fock.....	25
2.6.1 Método da Perturbação Acoplada Hartree-Fock.....	27
2.6.1 Método de Campo Finito.....	27
Capítulo 3.....	29
3 Resultados e Discussões.....	29
3. 1 Detalhes Computacionais.....	31
3.2 Geometria Molecular.....	32
3.3 Propriedades Elétricas.....	37
3.3.1 Momento de Dipolo.....	37
3.3.2 Polarizabilidade Linear.....	39
3.3.3 Primeira Hiperpolarizabilidade.....	42
3.3.4 Segunda Hiperpolarizabilidade.....	46
Capítulo 4.....	49
Referências Bibliográficas.....	51
Apêndice A – Tabelas com os Resultados das Propriedades Elétricas.....	54

Capítulo 1

1 Introdução

Materiais orgânicos conjugados com intensas propriedades ópticas não-lineares (ONL) formam uma importante classe de materiais eletrônicos com interessantes características para aplicações fotônicas [1], [2]. Nos últimos anos estudos teóricos e experimentais têm sido direcionados visando à obtenção de novas moléculas ONL com características desejadas para aplicações em tecnologia fotônica. Moléculas conjugadas são caracterizadas por apresentar um padrão de ligações simples e duplas entre átomos de maneira intercalada, onde os elétrons de valência devem ocupar os orbitais moleculares do tipo π . Na presença de campos elétricos elevados, as intensas respostas não-lineares de compostos orgânicos estão relacionadas à deslocalização dos elétrons- π que possuem mobilidade ressonante por toda a estrutura. A polarização não ressonante dos elétrons- π pode apresentar tempos de respostas ultracurtos; uma característica importante para aplicações em dispositivos de chaveamento totalmente óptico [3]. Polarizabilidades e hiperpolarizabilidades caracterizam o grau de distorção da nuvem eletrônica molecular resultante da aplicação de um campo elétrico externo. Para exibir comportamento ONL uma molécula orgânica deve apresentar alta polarizabilidade de sua nuvem eletrônica. A determinação de tais propriedades é essencial, dentre outras, para uma compreensão mais aprofundada das forças de dispersão e indução intermoleculares de longo alcance.

Em materiais orgânicos a interação entre as unidades moleculares básicas é relativamente fraca, sendo que as propriedades elétricas de seus constituintes são pouco perturbadas. Em tais materiais as susceptibilidades (respostas macroscópicas lineares e não-lineares da polarização) podem ser relacionadas às polarizabilidades [4]. Para sistemas sólidos ou líquidos, onde a vizinhança eletrônica é substancialmente diferente daquelas de sistemas isolados, as relações entre essas propriedades podem ser obtidas considerando fatores geométricos, ou seja, as simetrias do meio e a orientação das unidades moleculares, e os efeitos de campo

local [5]. O fator de campo local corrige a diferença entre o campo aplicado sobre a molécula do material no espaço livre e o campo presente no interior do material.

O estudo de materiais que apresentam interessantes propriedades ópticas não-lineares é um campo inesgotável para pesquisa e de grande interesse tecnológico para área de transmissão de informações. Dentre as moléculas com interesse para ONL podemos destacar uma classe de moléculas orgânicas conjugadas chamadas moléculas D-A (ou sistema *push-pull*). De forma geral, esses sistemas são constituídos por grupos doadores (D) e aceptores (A) de elétrons conectados por um segmento conjugado com elétrons- π . A p-nitroanilina (pNA), é um protótipo de uma molécula D-A onde ocorre a transferência de carga entre o grupo doador (-NH₂) e o grupo aceitador (-NO₂) ocorre através de um anel benzênico (Figura 1).

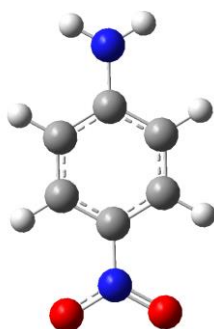


Figura 1: Estrutura química da p-nitroanilina (pNA).

Essa classe de moléculas apresenta bons resultados para a primeira hiperpolarizabilidade (β), mas dentre essa classe algumas moléculas que apresentam simetria de inversão não apresenta não-linearidade de segunda ordem ($\beta=0$). Um dos critérios necessários para a primeira hiperpolarizabilidade é não apresentar centro de simetria, já que os efeitos não-lineares surgem devido à quebra de simetria da molécula quando se conecta grupos doadores(D) e aceptadores (A) de elétrons. Outra característica interessante dessa classe de moléculas é que os maiores valores de β está relacionado a estruturas que contem grupos doadores e aceptadores fortes e que cadeias poliênicas facilitam a transferência de carga entre grupos doadores e aceptadores de elétrons.

As propriedades geométricas e eletrônicas de sistemas moleculares podem ser bastante afetadas devido às interações do soluto com o solvente. É bem conhecido que as interações entre soluto e solvente podem influenciar de forma significativa as propriedades NLO. Em particular, efeitos significantes de solvente têm sido reportados para a primeira hiperpolarizabilidade de compostos com transferência de carga [6]. Embora, no geral, medidas experimentais de propriedades elétricas de sistemas moleculares sejam realizadas em diferentes solventes [7], [8], grande parte dos estudos teóricos é realizado em fase gasosa [9].

Com o intuito de se comparar com resultados experimentais, o estudo teórico das propriedades dos compostos deve ser realizado levando-se em conta o efeito da polarização do solvente. Diversos estudos acerca do efeito do solvente sobre as propriedades ONL têm sido reportados na literatura científica [6], [10]. Neste trabalho apresentamos um estudo teórico do efeito do solvente sobre as propriedades elétricas de uma classe de compostos chamada chalconas. Nesse sentido, uma atenção especial é dada para a primeira (β) e segunda (γ) hiperpolarizabilidade estáticas. Um estudo similar ao apresentado aqui foi desenvolvido por de Oliveira e colaboradores [11], [12]. Chalconas (1,3-diaril-2-propen-1-onas) são definidas como cetonas α,β -insaturadas (Figura 2), onde tanto a carbonila quanto o fragmento olefínico estão ligados a anéis aromáticos, apresentando vários estudos de isolamento, identificação e investigação de propriedades biológicas, com um amplo espectro de utilização.

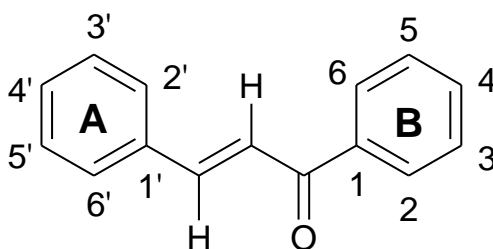


Figura 2: Numeração e designação dos anéis aromáticos de chalconas.

Como exemplo, destacam-se estudos de atividade multi-biológicas como anti-inflamatórios [13], antiúlcera gástrica [14], anti-pirético [15], efeitos anti-mutagênicos [16], atividade anti-tumoral [17], citotóxicos e atividade antioxidante in vitro e in vivo [18], [19], [20]. São precursoras de flavonóides e isoflavonóides

que estão presentes na dieta humana e estas classes de compostos se tornam de grande interesse e importância por apresentarem atividades biológicas [21].

No presente estudo, as propriedades elétricas de 12 diferentes estruturas moleculares de chalconas, obtidas variando diversos grupos doadores e aceptores de elétrons bem como suas posições na estrutura molecular, foram determinadas através de métodos de química quântica no nível *ab initio* (HF e MP2) e DFT (do inglês, Density Functional Theory), utilizando diferentes funcionais de correlação e troca. Os efeitos de solventes foram tratados implicitamente utilizando-se do Modelo Contínuo Polarizável (PCM) [22].

O capítulo 2 desta dissertação é dedicado a um levantamento de fundamentação teórica utilizada no desenvolvimento deste trabalho. No capítulo 3 são apresentados os resultados e a discussão dos resultados obtidos nessa dissertação. No capítulo 4 são apresentadas as principais conclusões bem como as perspectivas. Para evitar uma quantidade muito grande de tabelas no capítulo 3, optamos por apresentá-las separadamente no apêndice A.

Capítulo 2

2 Fundamentação Teórica

2.1 O Problema Molecular

Esta seção será dedicada a uma breve descrição dos métodos utilizados para obter resultados aproximados das propriedades eletrônicas dos sistemas moleculares em geral. Considerando um sistema molecular genérico formado por M núcleos e N elétrons que pode ser representado com relação a um sistema de coordenadas de laboratório denominado de coordenadas moleculares (Figura 1) para representar o problema molecular em questão.

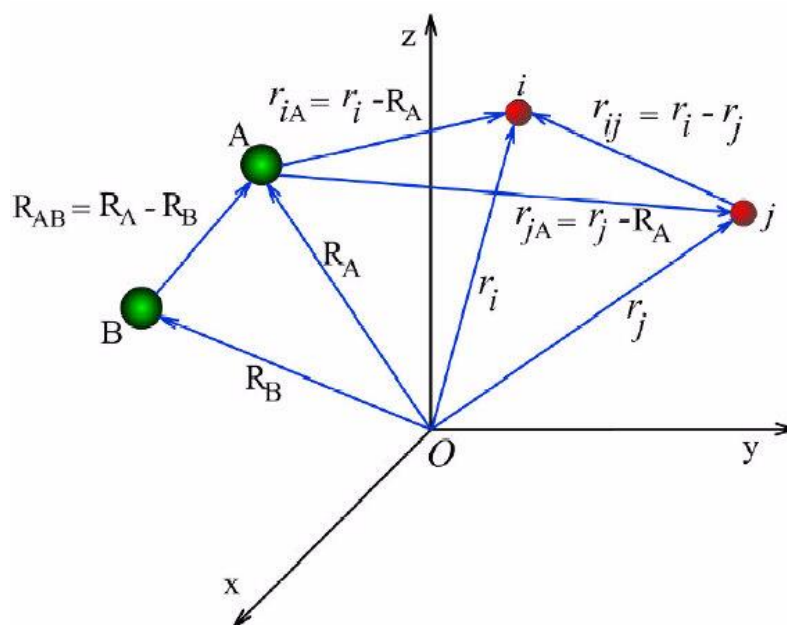


Figura 3: Representação do sistema de coordenadas molecular de um sistema qualquer.

Os índices A e B se referem aos núcleos, enquanto i e j se referem aos elétrons; $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ é a distância entre os núcleos A e B; $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ é a distância entre o elétron i e o núcleo A e $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ é a distância entre os elétrons i e j.

Para calcular qualquer propriedade deste sistema molecular é preciso resolver a equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

onde (\hat{H}) é o operador Hamiltoniano e (E) é a energia total do sistema molecular.

O Hamiltoniano molecular não-relativístico e independente do tempo para esse sistema molecular em unidades atômicas ($\hbar = m_e = e = 1$) é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

Os termos do Hamiltoniano molecular são respectivamente: operador energia cinética dos elétrons, operador energia cinética dos núcleos, potencial de interação coulombiana entre os núcleos e os elétrons, potencial de interação coulombiana entre os núcleos e potencial de interação coulombiana entre os elétrons. Esta equação pode ser escrita de maneira mais compacta através da notação de Born e Oppenheimer, tal como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}). \quad (2.3)$$

Na equação de Schrödinger (2.1), $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ representa a função de onda completa, que descreve as propriedades do sistema molecular como um todo. A equação de Schrödinger só possui soluções analíticas e exatas para alguns sistemas ideais como partícula na caixa, oscilador harmônico, rotor rígido e também o átomo de hidrogênio [23] Sistemas mais complexos que os supracitados só podem ser resolvidos através de aproximações teóricas, que serão brevemente apresentadas nas subseções a seguir.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Explicitando o operador hamiltoniano, Eq. (2.2), na equação de Schrödinger para um sistema qualquer, Eq. (2.1), temos:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.4)$$

Esta equação é praticamente impossível de ser solucionada, contudo, a chave para este problema reside na aproximação de Born-Oppenheimer (ABO). M. Born e J. R. Oppenheimer desenvolveram um modelo quantitativo que baseia-se no fato de que os núcleos são muito mais massivos que os elétrons ($m_p/m_e \sim 1840$). Portanto, os elétrons se movem muito mais rápido que os núcleos, e como uma boa estimativa, considera-se que os elétrons podem se adaptar ao “lento” movimento nuclear. A ABO é aplicada considerando o teorema adiabático, o qual afirma que se uma perturbação aplicada ao sistema for suficientemente lenta de modo que o sistema se adapte à sua nova condição, o seu autoestado é mantido. Assim se a molécula movimenta-se lentamente pode-se considerar que os elétrons movem-se em um campo de núcleos fixos (assim, o movimento nuclear não acopla diferentes estados eletrônicos).

Utilizando a aproximação adiabática o segundo termo da Eq. (2.2) (que mede a energia cinética dos núcleos) é muito menor que os demais termos podendo ser negligenciado e o penúltimo (que mede a repulsão internuclear) pode ser considerado uma constante. Esta constante em nada afetará as autofunções da equação de Schrödinger, apenas deslocará seus autovalores e os termos que não foram cancelados na Eq. (2.2) formam o chamado Hamiltoniano eletrônico (\hat{H}_{ele}) dado por:

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.5)$$

Este operador é usado na equação de Schrödinger para descrição das propriedades eletrônicas sujeito a um potencial de núcleos fixos,

$$\hat{H}_{ele} \psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) = E_{ele} \psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}), \quad (2.6)$$

onde a função de onda eletrônica (ψ) descreve o movimento dos elétrons e depende explicitamente das coordenadas eletrônicas $\{\mathbf{r}_i\}$ e parametricamente das coordenadas nucleares $\{\mathbf{R}_A\}$. A energia eletrônica é calculada para cada configuração nuclear e então, para cada configuração nuclear deve-se adicionar o termo constante referente à repulsão nuclear,

$$E_{tot} = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + E_{ele}. \quad (2.7)$$

Para solucionar o problema eletrônico deve-se resolver a Eq. (2.6). Entretanto, em qualquer cálculo de química quântica a geometria molecular deve ser otimizada para que as propriedades de interesse sejam corretamente obtidas. Isto configura outro problema a ser superado, o problema nuclear que pode ser resolvido sob as mesmas hipóteses da ABO como fizemos para o problema eletrônico. Para isto, devido à diferença relativa de velocidade entre núcleos e elétrons é justo considerar que os núcleos sentem apenas um potencial médio devido aos elétrons e, portanto,

$$\begin{aligned} \hat{H}_N &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \\ &\quad + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{ele}(\{\mathbf{R}_A\}) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\{\mathbf{R}_A\}) \end{aligned} \quad (2.8)$$

A energia total, $E_{tot}(\{\mathbf{R}_A\})$, forma uma superfície de energia potencial sob o qual os núcleos se movem, obtida ao resolvermos o problema eletrônico. As soluções da equação de Schrödinger nuclear descrevem as vibrações, rotações, translações e geometria da molécula. A energia total na aproximação de Born-Oppenheimer inclui

a energia eletrônica, vibracional, rotacional e translacional. A função de onda utilizada na ABO é proveniente da expansão adiabática:

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}) = \psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})\phi(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.9)$$

2.3 Aproximação de Hartree-Fock

O Operador da Eq. (2.5), suas autofunções e seus autovalores, Eq. (2.6), não consideram nenhum efeito relativístico, nenhum acoplamento spin-órbita, consideram apenas as coordenadas espaciais e que os elétrons são indistinguíveis.

Essa indistingüibilidade deve ser levada em consideração no estudo de estrutura eletrônica, ou seja, é necessário especificar a propriedade de *spin* dos elétrons, introduzindo um conjunto completo e ortonormal de duas funções $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, correspondendo, respectivamente, aos estados de *spin up* e *spin down*, que dependem de uma variável inespecífica.

Com esta nova coordenada de spin o elétron que depende de três coordenadas espaciais passa a depender de quatro coordenadas, tal como:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{r}, \omega). \quad (2.10)$$

A função de onda eletrônica pode ser escrita como um produto de um orbital espacial $\phi(\mathbf{r})$ e as funções de spin, formando dois spin-orbitais:

$$X(\mathbf{x}) = \begin{cases} \phi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \phi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.11)$$

De acordo com a Eq. (2.11), para cada orbital espacial, podemos associar dois spins-orbitais. Conforme os postulados da mecânica quântica, a função de onda que descreve um sistema de N elétrons deve ser antissimétrica ao se trocar uma coordenada \mathbf{x} de quaisquer dois elétrons [24]:

$$\phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.12)$$

Como exemplo do princípio da antissimetria considera-se o estado fundamental de um átomo de dois elétrons, estado $1s^2$. Este estado eletrônico pode ser descrito por duas funções de onda:

$$\psi(1,2) = 1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) \quad (2.13)$$

$$\psi(2,1) = 1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1) \quad (2.14)$$

onde os números entre parênteses indicam o elétron 1 e 2.

Dois combinações são possíveis,

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1)) \quad (2.15)$$

$$\psi_B = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) + 1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1))$$

respectivamente, a combinação antissimétrica e simétrica. O fator $(2)^{-1/2}$ surge da normalização da função de onda total.

O princípio da exclusão de Pauli afirma que dois elétrons não podem ter o mesmo conjunto de números quânticos. Se isto ocorrer, significa que o autoestado é o mesmo, e apenas a função de onda antissimétrica se anula. Portanto, para que o princípio da exclusão de Pauli seja satisfeito, a função de onda eletrônica deve ser antissimétrica.

A função de onda antissimétrica pode, também, ser escrita como um determinante:

$$\psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}. \quad (2.16)$$

Utilizar determinantes para descrever a função de onda eletrônica torna-se conveniente, pois tanto o princípio da exclusão de Pauli (se dois elétrons ocuparem

o mesmo spin-orbital termos duas colunas iguais, tornando o determinante nulo) e a antissimetria (trocar as coordenadas de dois elétrons equivale a trocar duas linhas, o que altera o sinal do determinante) são satisfeitas desta maneira.

A Eq. (2.16) pode ser generalizada para qualquer sistema eletrônico de N elétrons:

$$\phi(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} X_1(x_1) & \cdots & X_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_1(x_N) & \cdots & X_N(x_N) \end{bmatrix}. \quad (2.17)$$

Funções de onda escrita como um determinante é conhecido como determinantes de Slater.

A Eq. (2.17) também pode ser representada simplificada como:

$$\phi(\mathbf{x}) = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle. \quad (2.18)$$

Resolver a equação de Schrödinger eletrônica (Eq. (2.6)) para sistemas moleculares ainda é impraticável matematicamente, devido ao termo repulsivo entre os elétrons no Hamiltoniano eletrônico (Eq. (2.5)). Uma alternativa para encontrar a função de onda (aproximada) do sistema polieletrônico é utilizar a aproximação de Hartree-Fock. Douglas R. Hartree e Vladimir Fock propuseram um método muito importante para calcular a estrutura eletrônica de sistemas atômicos e moleculares. Utilizaram um formalismo, no qual o potencial de interação dos elétrons é representado por um potencial médio e a função de onda eletrônica é aproximada por um determinante de Slater. Com este tratamento a equação de Schrödinger para um sistema de N elétrons pode ser transformada em N equações considerando apenas um elétron.

O formalismo de Hartree-Fock é baseado no princípio variacional, segundo o qual a melhor forma da função de onda eletrônica ψ é a que corresponde à menor energia possível quando as funções spin-orbital $\chi(\mathbf{x})$ são variados, ou seja, encontrar funções de onda $\chi(\mathbf{x})$ que minimizam o valor esperado de $\langle \phi | \hat{H}_{\text{ele}} | \phi \rangle$.

Segundo o teorema variacional, o valor esperado da energia é um limite superior para a energia exata do estado fundamental, ou seja,

$$\langle \phi | \hat{H}_{ele} | \phi \rangle \geq E_{exata}. \quad (2.19)$$

O hamiltoniano eletrônico (Eq. (2.5)) pode ser separado como a contribuição de um e dois elétrons:

$$\hat{H}_{ele} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{g}(i, j) \quad (2.20)$$

onde

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{Ai}} \quad (2.21a)$$

$$\hat{g}(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.21b)$$

Definindo o funcional energia para o estado fundamental ($\epsilon_0 [\chi_i]$), obtemos:

$$\epsilon_0 [\chi_i] = \langle \phi | \hat{H}_e | \phi \rangle. \quad (2.22)$$

Este funcional deve ser minimizado sujeito ao vínculo de que os spin-orbitais moleculares sejam ortonormais, ou seja:

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.23)$$

O valor esperado para a energia no estado fundamental ϵ_0 é dado por:

$$\epsilon_0 [\chi_i] = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle. \quad (2.24)$$

Para minimizar este funcional sujeito a vínculos pode-se utilizar o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange. Este método consiste em minimizar

outro funcional $L[\chi_i]$ que minimiza o funcional ϵ_0 , sujeito ao vínculo (2.23). Definindo o funcional:

$$L[\chi_i] = \epsilon_0[\chi_i] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}), \quad (2.25)$$

onde os coeficientes λ_{ij} são os multiplicadores indeterminados de Lagrange.

Variando infinitesimalmente as funções spin-orbitais, obtemos:

$$\delta L[\chi_i] = \delta \epsilon_0[\chi_i] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \delta \langle \chi_i | \chi_j \rangle \quad (2.26)$$

e explicitando o funcional da energia no estado fundamental, temos:

$$\begin{aligned} \delta L[\chi_i] = & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta \chi_i | \hat{h} | \chi_j \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle \\ & - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle + \text{complexo conjugado} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Introduzindo os operadores de Coulomb (\hat{J}_j) e de troca (\hat{K}_j), definidos como:

$$\begin{aligned} \hat{J}_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) &= \left[\int \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) \\ \hat{K}_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) &= \left[\int \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right] \chi_j(\mathbf{x}_1) \end{aligned} \quad (2.28)$$

a Eq. (2.27) pode ser escrita como:

$$\delta L[\chi_i] = \sum_{i=1}^N \int \delta \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \left\{ \hat{h}(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) + \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_1)] \chi_i(\mathbf{x}_1) - \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \chi_i(\mathbf{x}_1) \right\} d\mathbf{x}_1 + \text{complexo conjugado} \quad (2.29)$$

O operador de Coulomb representa a repulsão coulombiana proveniente de todos os demais elétrons, distribuído como uma densidade de probabilidade. Já o operador de troca leva em consideração a correlação de spin, ou seja, elétrons de mesmo spin tendem a se evitar o que reduz o potencial coulombiano global entre eles.

Para que o funcional $L[\chi_i]$ seja um mínimo deve-se impor a condição $\delta L[\chi_i] = 0$ à Eq. (2.29) e considerando que a variação $\delta \chi_i^*$ é arbitrária, temos:

$$\left\{ \hat{h}(\mathbf{x}_1) + \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_1)] \right\} \chi_i(\mathbf{x}_1) = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \chi_i(\mathbf{x}_1), \quad (2.30)$$

e uma expressão semelhante para o complexo conjugado. O termo entre parênteses na Eq. (2.30) é chamado de operador de Fock:

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1) = \hat{h}(\mathbf{x}_1) + \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_1)] \quad (2.31)$$

Assim podemos escrever a equação de Hartree-Fock de maneira sucinta, como:

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \chi_i(\mathbf{x}_1). \quad (2.32)$$

Através de uma transformação unitária pode-se tornar a Eq. (2.32) em uma equação canônica de autovalor, pois o operador de Fock é invariante sob uma transformação unitária. Portanto, podemos escrever:

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \epsilon_i\chi_i(\mathbf{x}_1) \quad (2.33)$$

onde os multiplicadores de Lagrange foram substituídos por ϵ_i para indicar que representa a energia. A Eq. (2.33) é chamada de Hartree-Fock canônica.

Embora a Eq. (2.32) deva ser resolvida para obter as funções spin-orbitais $\chi_i(\mathbf{x}_1)$, a equação do operador de Coulomb (Eq. (2.28)) mostra que é necessário conhecer todas as demais funções spin-orbitais ocupadas a fim de montar os operadores \hat{J}_j e \hat{K}_j , e assim obter $\chi_i(\mathbf{x}_1)$.

Para superar este impasse, pode-se fazer uma suposição sobre a forma inicial de todas as funções de onda spin-orbita de um elétron $\chi_i(\mathbf{x}_1)$, usá-las nas definições dos operadores de Coulomb e de troca, e resolver as equações de Hartree-Fock canônica. Repete-se o cálculo até que as energias e as novas funções spin-órbita permaneçam inalteradas.

Este método é conhecido como método do campo autoconsistente de Hartree-Fock (em inglês, HF-SCF), e possui como dificuldade a solução numérica das equações de Hartree-Fock, que são computacionalmente onerosas, tanto que soluções exatas para a Eq. (2.33) são obtidas apenas para átomos e moléculas com poucos elétrons. O principal problema do método Hartree-Fock é que se utiliza apenas um único determinante de Slater e trata a interação elétron-elétron de uma forma média, não levando em consideração o movimento correlacionado dos elétrons o que acaba deixando de lado uma pequena fração da energia total do sistema. Define-se que essa pequena fração da energia total do sistema (energia de correlação) como sendo a diferença entre a energia exata não-relativística e a energia Hartree-Fock:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF}. \quad (2.34)$$

Devido à importância de se determinar sistematicamente a energia de correlação, vários métodos que consideram esse efeito são implementados nos cálculos, e são denominados métodos *pós Hartree-Fock*.

Posteriormente, em 1951, Clemens C. J. Roothaan trouxe uma contribuição de extrema importância para aplicar este método a sistemas mais complexos. Roothaan propôs a utilização de N funções conhecidas, denominadas funções de base, para expandir como uma combinação linear a parte espacial de cada função de um elétron (spin-orbital) como:

$$\chi_i = \sum_i^N c_{iv} \theta_i(\mathbf{r}) \quad (2.35)$$

onde $\theta_i(\mathbf{r})$ são as funções de base conhecidas e c_{iv} são os coeficientes da expansão a serem determinados.

Isto reduziu o problema de resolver as equações íntegro-diferenciais acopladas de Hartree-Fock a um problema de álgebra matricial. Este método é conhecido como método Hartree-Fock-Roothaan (HFR).

O principal problema é escolher qual o melhor conjunto de funções de base a ser utilizado na expansão proposta por Roothaan. Foram aplicadas funções hidrogenóides e de Slater, mas as que trouxeram melhor resultado e viabilidade computacional foram as funções tipo Gaussianas (GTF – *Gaussian Type Functions*) proposta em 1950 por Boys, viabilizando os cálculos das integrais envolvidas no método HFR e conseguindo descrever bem os sistemas químicos.

2.4 Métodos Perturbativos

Há três grandes abordagens para encontrar soluções aproximadas da Equação de Schrödinger a primeira delas, a qual toda a fundamentação teórica discutida até aqui foi utilizada, tem caráter variacional, isto é, se baseia no teorema variacional para fundamentar seus modelos. A segunda abordagem, o método do campo autoconsistente, que é útil para tentar encontrar soluções para sistemas de muitas partículas. Outra classe de métodos aproximados para resolver a equação de Schrödinger é o método baseado na teoria das perturbações. Nesta abordagem considera-se o hamiltoniano que não pode ser resolvido para um determinado problema separável em duas partes: uma parte representa um hamiltoniano modelo, para o qual a Equação de Schrödinger pode ser resolvida exatamente, e a outra

parte (que é a diferença entre os hamiltonianos verdadeiro e modelo) representa a “perturbação”.

Para se trata o problema da correlação eletrônica, um método usual é a conhecida Teoria da Perturbação de Muitos-Corpos ou MBPT que consiste em dividir o Hamiltoniano do sistema em duas partes,

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V} \quad (2.36)$$

uma parte de ordem zero, \hat{H}^0 , da qual os autovalores e as autofunções são conhecidas, e uma perturbação \hat{V} . A energia exata é formada por um somatório infinito de contribuições que envolvem potências de \hat{V} . Nas próximas subseções será discutido alguns métodos baseados nesta abordagem para o caso temporalmente independente.

2.4.1 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger

A teoria da perturbação utilizada nesta discussão é válida apenas para sistemas não-degenerados. O problema de interesse é resolver a equação de Schrödinger na sua forma completa

$$(\hat{H}^0 + \hat{V})|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (2.37)$$

onde as autofunções e os autovalores do hamiltoniano modelo (\hat{H}^0) são conhecidos. Uma maneira conveniente de introduzir a perturbação é através de um parâmetro de ordem λ , onde o hamiltoniano total pode ser escrito como

$$H = H^0 + \lambda V. \quad (2.38)$$

Como $H = H(\lambda)$, ambos $|\psi_n\rangle$ e E_n também dependem deste parâmetro. Expandindo as autofunções e os autovalores como uma série de Taylor em potências de λ , obtemos

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (2.39a)$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (2.39b)$$

onde

$$E_n^{(k)} = \left. \frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k} \right|_{\lambda=0} \quad e \quad |\psi_n^{(k)}\rangle = \left. \frac{\partial^k |\psi_n\rangle}{\partial \lambda^k} \right|_{\lambda=0} \quad (2.40)$$

são correções de k-ésima ordem nos autovalores e função de onda, respectivamente.

Substituindo as Eq. (2.39), (2.40) em (2.37), chegamos a

$$\begin{aligned} (\hat{H}^{(0)} + \hat{V}) \left(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right) &= \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \right. \\ \left. \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \left(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right). \end{aligned} \quad (2.41)$$

Agrupando-se termos semelhantes e equacionando os coeficientes de cada termo, obtemos

$$\hat{H}^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.42)$$

$$\hat{H}^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + V |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.43)$$

$$\hat{H}^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + V |\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.44)$$

e

$$\hat{H}^{(0)} |\psi_n^{(k)}\rangle + V |\psi_n^{(k-1)}\rangle = \sum_{i=0}^k E_n^{(i)} |\psi_n^{(k-i)}\rangle \quad (2.45)$$

Correção de primeira ordem para a energia

Uma forma de obter a correção de primeira ordem na energia é expandindo $|\psi_n^{(1)}\rangle$. A expansão pode ser feita em termos de um conjunto completo de funções ortonormais do hamiltoniano modelo, ou seja,

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_l a_{nl}^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle \quad (2.46)$$

Substituindo a Eq. (2.46) na Eq. (2.43) encontramos

$$\hat{H}^{(0)} \sum_l a_{nl}^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + V |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} \sum_l a_{nl}^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle. \quad (2.47)$$

Com o uso da Eq. (2.42), e multiplicando por $\langle \psi_n^{(0)} |$ a Eq. (2.47) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\sum_l a_{nl}^{(1)} (E_l^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle - \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (2.48)$$

Usando a condição de ortonormalidade, o lado esquerdo da Eq. (2.48) se anula, e o resultado para a energia de perturbação de primeira ordem é

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (2.49)$$

Logo, a correção de primeira ordem é dada pelo valor esperado do hamiltoniano de perturbação.

Correção de segunda ordem para a energia

Podemos expandir $|\psi_n^{(2)}\rangle$ como uma combinação linear de autofunções $|\psi_l^{(0)}\rangle$.

Assim,

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_l a_{nl}^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle. \quad (2.50)$$

Substituindo a Eq. (2.50) na Eq. (2.44), encontramos

$$\sum_l a_{nl}^{(2)} H^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle = -V |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(0)} \sum_l a_{nl}^{(2)} |\psi_l^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_l^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.51)$$

Para obter a correção de segunda ordem para a energia, é necessário conhecer a expressão para a correção de primeira ordem da função de onda. Esta correção de primeira ordem na função de onda pode ser mostrada que é dada por

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(1)}} |\psi_k^{(0)}\rangle. \quad (2.52)$$

Substituindo a Eq. (2.52) na Eq. (2.51), obtemos a expressão para a correção de segunda ordem:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(1)}}. \quad (2.53)$$

2.4.2 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

Vimos que o hamiltoniano dentro da Teoria da Perturbação é expresso como uma soma do hamiltoniano “modelo” simples, $H^{(0)}$, e uma perturbação. Como queremos obter a energia de correlação, uma escolha simples para o hamiltoniano modelo são os operadores de Fock do método Hartree-Fock; para a perturbação, tomamos a diferença entre os operadores de Fock e o hamiltoniano polieletrônico verdadeiro. Uma vez que o hamiltoniano do caroço no operador de Fock cancela os termos de um elétron do hamiltoniano completo, a perturbação é a diferença entre as interações instantâneas entre os elétrons e a interação média. Assim,

$$V = H - H^{(0)} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_p [J_p(i) - K_p(i)]. \quad (2.54)$$

Portanto, a correção de primeira ordem para a energia eletrônica do estado fundamental é:

$$\begin{aligned}
E_0^{(1)} &= \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle \\
&= \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi_0 \right\rangle - \left\langle \Phi_0 \left| \sum_i v^{HF}(i) \right| \Phi_0 \right\rangle \quad (2.55) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij | ij \rangle - \sum_j \langle i | v^{HF} | i \rangle \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij | ij \rangle.
\end{aligned}$$

Aqui foi introduzida a notação $\langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle = \langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle$.

A correção de ordem zero para a energia corresponde à soma das energias dos orbitais ocupados, $E_0^{(0)} = \sum_i \varepsilon_i$, a energia HF corresponde à soma de $E_{30}^{(0)}$ mais a correção em primeira ordem. Logo, a energia de correlação eletrônica só aparece a partir de segunda ordem, que pode ser expandida em uma série perturbativa

$$E_{corr} = \sum_{k=2}^{\infty} E_k, \quad (2.56)$$

onde E_2, E_3, \dots são correções em segunda, terceira ordem, etc., respectivamente. A contribuição até segunda ordem E_2 é chamada de MBPT(2), MP(2) ou MP2. De acordo com a Eq. (2.53), teremos de analisar a contribuição de diferentes configurações substituídas para a energia de segunda ordem. Para configurações simplesmente substituídas, $|\Phi_a^r\rangle$, temos

$$\langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | H | \psi_i^a \rangle - \langle \psi_0 | H | \psi_i^a \rangle. \quad (2.57)$$

O primeiro termo em (2.70) se anula porque determinantes simplesmente substituindo não interagem com a configuração do estado de referência; consequência do Teorema de Brillouin. O segundo termo se anula, ou seja,

$$\langle \psi_0 | H | \psi_a^r \rangle = \sum_i \varepsilon_i \langle \psi_0 | \psi_i^a \rangle = 0. \quad (2.58)$$

De acordo com as regras de Condon-Slater, pode-se mostrar que configurações triplamente, quadruplamente, etc., substituídas se cancelam porque diferem de $|\Phi_0\rangle$ por mais de dois spins-orbitais. Desta forma, apenas configurações duplamente substituídas contribuem para a correção de energia em segunda ordem. Finalmente,

$$E_0^{(2)} = \sum_{i < j} \sum_{a < b} \frac{|\langle ij|ab\rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}. \quad (2.59)$$

Embora outras correções possam ser obtidas, uma grande parcela da energia de correlação eletrônica de sistemas moleculares é contabilizada considerando a correção até segunda ordem.

2.5 Teoria do Funcional Densidade

A Teoria do Funcional Densidade foi formulada por P. Hohenberg e W.Kohn onde o foco central é a densidade eletrônica e não a função de onda como no método Hartree-Fock. Esta teoria descreve um sistema de elétrons interagentes sujeito a um potencial externo em termos da densidade eletrônica. Esta teoria mostrou-se extremamente útil, pois constitui uma alternativa para tratar o problema da correlação eletrônica e também o baixo custo computacional em comparação aos métodos baseados no modelo de Hartree-Fock.

Em 1964, P. Hohenberg e W. Kohn provaram que a energia exata do estado fundamental de uma molécula é univocamente determinada pela densidade eletrônica:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= E_{clássica}[\rho] + E_{xc}[\rho] \\ &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \\ &= F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \end{aligned} \quad (2.60)$$

onde $E_{clássica}[\rho] = F[\rho]$ é um funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano que consiste na soma da energia cinética dos elétrons com a as

interações elétron-núcleo e o potencial clássico elétron-elétron, $E_{xc}[\rho] = \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$ é a energia de troca-correlação que leva em conta efeitos intereletrônicos não-clássicos devido ao spin e correções à energia cinética clássica. Assim, podemos afirmar que encontrando a forma da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, as propriedades eletrônicas no estado fundamental podem ser obtidas com base nas equações de Kohn-Shan, que são discutidas a seguir.

2.5.1 Equações de Kohn-Sham

Considerando que as interações de Coulomb são de longo alcance, podemos separar a parte clássica da parte quântica,

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho] \quad (2.61)$$

tal que

$$E[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho] \quad (2.62)$$

nestas equações $G[\rho]$ também é um funcional universal.

Em 1965, Kohn e Sham apresentaram uma estratégia para o cálculo de estrutura eletrônica de sistema de muitos corpos utilizando o funcional da densidade $E[\rho]$ [25]. A estratégia proposta consistia em substituir o problema original de vários corpos interagentes, por um problema alternativo com partículas independentes. Assim, o funcional $G[\rho]$ pode ser escrito da forma:

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.63)$$

onde $T_0[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$ e como anteriormente, $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\vec{r})$. A forma funcional exata de $E_{xc}[\rho]$ não é simples, e configura um dos problemas que a Teoria do Funcional da Densidade enfrenta.

De acordo com o teorema variacional, aplicando uma variação no funcional $E[\rho]$, com o vínculo que a carga eletrônica total seja constante temos

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \Rightarrow \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N = 0 \quad (2.64)$$

Da condição de extremo incluindo o vínculo (Eq. (2.64)), temos que,

$$\delta \left(E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right) = 0 \quad (2.65)$$

Obtemos

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d\mathbf{r} = 0; \quad (2.66)$$

aqui μ é um multiplicador de Lagrange que representa o potencial químico do sistema e v_{xc} é o potencial de troca e correlação, dado por:

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}. \quad (2.67)$$

Escrevendo o funcional energia cinética como:

$$T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d\mathbf{r} \quad (2.68)$$

e dado que a densidade eletrônica pode ser expressa como uma contribuição de cada elétron presente no sistema molecular (densidade de carga auxiliar),

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.69)$$

a solução da equação 2.42 satisfazendo (2.40) e (2.45) pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula. Esta equação ficou conhecida como equação de Kohn-Sham (KS) complementar, dada pela expressão:

$$\hat{h}^{KS}\psi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho]\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.70)$$

onde, ϵ_i são os autovalores de energia do hamiltoniano de Kohn-Sham e $v^{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ é o potencial de Kohn-Sham dado por

$$v^{KS}[\rho(\mathbf{r})] = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho] \quad (2.71)$$

Usando as Eqs. (2.66), (2.69) e (2.70) pode-se obter a energia total do sistema em função da soma dos autovalores do hamiltoniano de Kohn-Sham. Multiplicando a equação 2.70 à esquerda por $\psi_i^*(\vec{r})$, integrando em todo espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados temos:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \epsilon_i &= T_0[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ &+ \int v_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.72)$$

Quando comparado com o funcional da energia na Eq. (2.62), obtemos a expressão:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[\rho] - v_{xc}[\rho]d\mathbf{r} \quad (2.73)$$

que é a energia total escrita em função dos autovalores ϵ_i .

O potencial de troca e correlação ($v_{xc}[\rho]$) desempenha um papel fundamental dentro da Teoria do Funcional da Densidade, pois ele representa a energia relacionada à correlação eletrônica e as possibilidades relativas aos elétrons de ocuparem estados quânticos distintos, isto é, um potencial que carrega informação acerca das interações elétron-elétron e a interação do elétron com ele mesmo. Este termo não possui expressão analítica o que leva a um erro para o DFT, pois nesse caso, é necessária a utilização de aproximações no cálculo de estrutura eletrônica.

2.6 Métodos de Campo Finito e Perturbação Acoplada Hartree-Fock

Sistemas moleculares quando expostos a um campo elétrico externo sofrem distorções em sua nuvem eletrônica, induzida pelo campo aplicado, modificando assim sua energia. A mudança de energia (E) devido a interação da molécula com o campo elétrico estático e uniforme (F_x, F_y, F_z), pode ser expressa por meio da relação

$$E(\vec{F}) = E_0 - \sum_i \mu_i F_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - \dots \quad (2.74)$$

onde E_0 é a energia na ausência de campo elétrico externo, μ_i são as componentes do momento de dipolo permanente, α_{ij} são as componentes da polarizabilidade de dipolo, β_{ijk} e γ_{ijkl} são as componentes da primeira e segunda hiperpolarizabilidade de dipolo, respectivamente.

As propriedades elétricas de uma molécula podem ser obtidas de derivadas (analíticas ou numéricas) da energia em relação ao campo aplicado. As expressões para as componentes destas propriedades elétricas podem ser obtidas diretamente da Eq. (2.74), e são dadas por

$$\mu_i = - \left(\frac{\partial E}{\partial F_i} \right)_{F=0} \quad (2.75)$$

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial F_j} \right)_{F=0} = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \right)_{F=0} \quad (2.76)$$

$$\beta_{ijk} = \left(\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial F_j \partial F_k} \right)_{F=0} = - \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right)_{F=0} \quad (2.77)$$

$$\gamma_{ijkl} = \left(\frac{\partial^3 \mu_i}{\partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right)_{F=0} = - \left(\frac{\partial^4 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right)_{F=0} \quad (2.78)$$

Neste trabalho, foi utilizado o método analítico de perturbação acoplada Hartree-Fock (CPHF) e numérico de campo finito (FF) para calcular momento de dipolo, polarizabilidade linear e segunda hiperpolarizabilidade das moléculas estudadas nesta dissertação na presença de um campo estático.

2.6.1 Método da Perturbação Acoplada Hartree-Fock

No nível de cálculo Hartree-Fock o momento de dipolo, polarizabilidade e hiperpolarizabilidades podem ser obtidas analiticamente. Dentro deste método as equações de Hartree-Fock são resolvidas de maneira autoconsistente adicionando-se ao Hamiltoniano sem campo elétrico um termo que envolve a energia de interação entre o campo e os elétrons, isto é,

$$\hat{H} = \hat{H}^0 - \mathbf{r} \cdot \mathbf{F} \quad (2.79)$$

onde \vec{F} é o campo elétrico aplicado.

O processo CPHF consiste em determinar tais propriedades através das expressões analíticas obtidas por derivação parcial da energia HF em relação ao campo aplicado (2.75 - 2.78). As derivadas parciais são obtidas resolvendo um sistema de equações acopladas, que resultam da diferenciação das equações de Hartree-Fock-Roothaan.

2.6.1 Método de Campo Finito

O momento de dipolo e as polarizabilidades são obtidos dentro do Método de Campo Finito, a partir da diferenciação numérica da energia total calculada na presença de diversos valores de campo elétrico estático. Os coeficientes da expansão da energia de interação (Eq. 2.74) podem ser obtidos de forma direta através do método FF pela aplicação de campo elétrico em determinadas direções. Assim, aplicando-se campo nas direções positiva e negativa ao longo do eixo x , temos

$$E(F_x) = E_0 - \mu_x F_x - \frac{1}{2} \alpha_{xx} F_x^2 - \frac{1}{3} \beta_{xxx} F_x^3 - \frac{1}{24} \gamma_{xxx} F_x^4 \dots \quad (2.80)$$

e

$$E(-F_x) = E_0 + \mu_x F_x - \frac{1}{2} \alpha_{xx} F_x^2 + \frac{1}{3} \beta_{xxx} F_x^3 - \frac{1}{24} \gamma_{xxx} F_x^4 \dots \quad (2.81)$$

A soma das Eqs. (2.79) e (2.80) nos fornece

$$E(F_x) + E(-F_x) = 2E_0 - \alpha_{xx}F_x^2 - \frac{1}{12}\gamma_{xxx}F_x^4 \quad (2.82)$$

Logo, a partir da Eq. (2.81) pode-se mostrar que as expressões para as componentes do momento de dipolo (μ_x) e da polarizabilidade linear (α_{xx}), assim como das componentes da primeira hiperpolarizabilidade (β_{xxx}) e da segunda hiperpolarizabilidade (γ_{xxxx}) são dadas por:

$$\mu_x = \frac{8[E(-F_x) - E(F_x) + E(2F_x) - E(-2F_x)]}{12F_x} \quad (2.83)$$

$$\alpha_{xx} = \frac{E(2F_x) + E(-2F_x) + 30E_0 - 16[E(F_x) + E(-F_x)]}{12F_x^2} \quad (2.84)$$

$$\beta_{xxx} = -\frac{E(2F_x) + E(-2F_x) - 2[E(F_x) + E(-F_x)]}{2F_x^3} \quad (2.85)$$

$$\gamma_{xxxx} = \frac{4[E(F_x) + E(-F_x)] - [E(2F_x) + E(-2F_x)] - 6E_0}{F_x^4} \quad (2.86)$$

Essa metodologia pode ser estendida para a obtenção dos termos cruzado como α_{xy} , β_{xxz} ou γ_{xxyy} , usando-se campos simultâneos em diferentes direções.

Capítulo 3

3 Resultados e Discussões

Chalconas são facilmente obtidas através da reação de condensação aldólica tipo Claisen-Schmidt, entre aldeídos e cetonas aromáticas [26] representado na Figura 4.

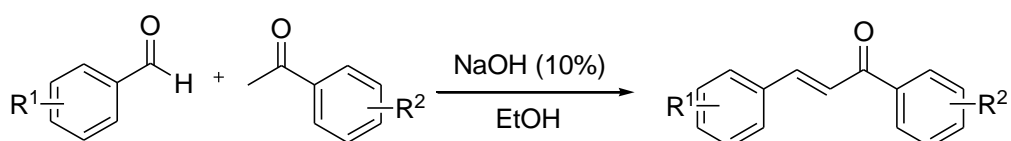


Figura 4: Esquema de síntese de Chalconas via Condensação de Claisen-Schmidt.

Nesta seção serão apresentados os estudos ab initio e DFT dos efeitos de solvente nas propriedades elétricas das chalconas. Em todos os cálculos serão apresentados também uma análise referente aos efeitos da correlação eletrônica, da inclusão de substituintes e do aumento da ponte olefílica.

As chalconas foram analisadas sobre dois aspectos; variando o tamanho da ponte olifílica (chalconas (a) e chalconas-like (b)) e mudando a posição dos grupos, doadores (OH e OCH₃) e aceptores (NO₂) de elétrons, nessas chalconas como mostra Tabela 1. Deve-se notar ainda que a diferença entre as chalconas do tipo 1 e 2 se dá pelas posições dos grupos doadores e aceptores de elétrons, ora no anel fenil do aldeído, ora no anel da acetofena. Já as chalconas do tipo 3 e 4 (chalconas-like) são equivalentes às chalconas do tipo 1 e 2, diferenciando-se apenas pelo aumento da ponte olifílica. A Figura 5 mostra as estruturas gerais das chalconas estudadas neste trabalho.

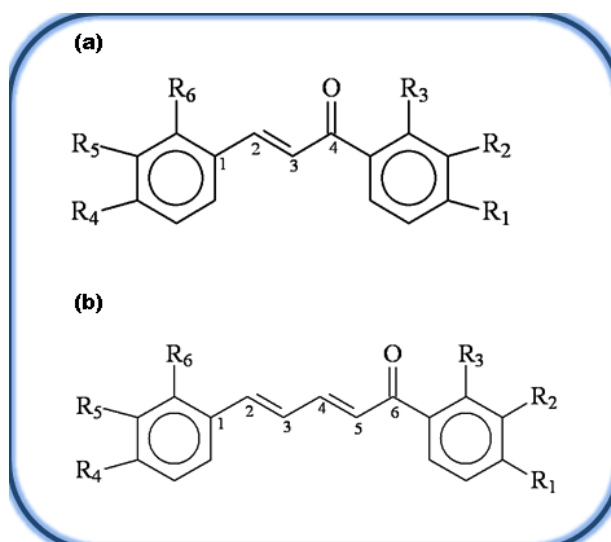


Figura 5: Estrutura geral das chalconas analisadas.

Tabela 1: Grupos funcionais presentes nas chalconas estudados, de acordo com a Figura 5.

Substituintes						
Chalconas						
Compostos	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
1A	OCH ₃	H	H	NO ₂	H	H
1B	H	H	OH	NO ₂	H	H
1C	H	OH	H	NO ₂	H	H
2A	NO ₂	H	H	OCH ₃	H	H
2B	NO ₂	H	H	H	H	OH
2C	NO ₂	H	H	H	OH	H
Chalconas-like						
3A	OCH ₃	H	H	NO ₂	H	H
3B	H	H	OH	NO ₂	H	H
3C	H	OH	H	NO ₂	H	H
4A	NO ₂	H	H	OCH ₃	H	H
4B	NO ₂	H	H	H	H	OH
4C	NO ₂	H	H	H	OH	H

3. 1 Detalhes Computacionais

As geometrias de todos os compostos estudados aqui foram completamente otimizadas utilizando teoria de perturbação de Møller-Plesset em segunda ordem (MP2) e o conjunto de função de base de valência dividida 6-31G(d), sem a imposição de nenhum vínculo de simetria. Este conjunto tem sido comumente usado em cálculo de otimização de geometria de moléculas orgânicas e é suficientemente adequado para os objetivos do presente trabalho. Mesmo assim, nós fizemos um estudo sistemático de efeito do conjunto de função de base sobre as propriedades geométricas da chalcona 1A, conforme será mostrado na próxima seção. Cálculos de frequência nesse mesmo nível de cálculo (MP2/6-31G(d)) foram realizados objetivando verificar se as estruturas otimizadas correspondem à mínimos de energia. As propriedades elétricas: momento de dipolo (μ), valor médio da polarizabilidade linear ($\langle\alpha\rangle$) e primeira (β) hiperpolarizabilidade foram obtidas numericamente utilizando o método de Campo Finito (FF, do inglês Field Finite) nos níveis de cálculos Hartree-Fock e MP2. No método de FF foi-se utilizado o valor de campo elétrico de 0,001 u.a. As mesmas propriedades elétricas, acrescidas do valor médio da segunda hiperpolarizabilidade ($\langle\gamma\rangle$) foram calculadas analiticamente utilizando a versão dependente do tempo da DFT. Para os cálculos utilizando a TD-DFT, testamos diferentes funcionais de correlação e troca: wB97 [27], M06HF [28], CAM-B3LYP [29] e B2PLYP [30]. Como já é bem sabido, as propriedades elétricas, principalmente as hiperpolarizabilidades são, no geral, mais sensíveis à qualidade do conjunto de função de base. Nós também realizamos um estudo sistemático do efeito de função de base sobre as propriedades elétricas da chalcona 1A, conforme será mostrado na próxima seção. A partir dessa análise, as propriedades elétricas foram calculadas usando o conjunto de funções de base 6-31+G(d). Os resultados para o momento de dipolo (μ), para a polarizabilidade linear (α), para a primeira hiperpolarizabilidade total (β_{tot}), para a projeção da primeira hiperpolarizabilidade ao longo do momento de dipolo (β_{vec}) e para segunda hiperpolarizabilidade (γ) são obtidos a partir das expressões:

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}, \quad (3.1)$$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3}, \quad (3.2)$$

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (3.3)$$

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})] \quad (3.4)$$

onde as componentes β_i e são dadas por

$$\beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3} \sum_{j \neq i} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (3.5)$$

Para analisar o efeito do solvente sobre as propriedades geométricas e elétricas de chalconas nós consideramos diferentes solventes, a destacar: Clorofórmio ($\epsilon=4,71$), THF ($\epsilon=7,42$), Acetona ($\epsilon=20,49$), Etanol ($\epsilon=24,85$), Metanol ($\epsilon=32,61$) e DMSO ($\epsilon=46,70$). Estes solventes têm sido usados em medidas experimentais das propriedades elétricas de compostos orgânicos [31], [32] e [33]. Os efeitos de solventes foram tratados implicitamente utilizando-se do Modelo Contínuo Polarizável (PCM) [22]. Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa GAUSSIAN 09 (Rev. A.02).

3.2 Geometria Molecular

Como mencionado anteriormente, as geometrias de todos os compostos foram completamente otimizadas no nível de cálculos MP2/6-31G(d). Contudo, antes de decidirmos qual conjunto de funções de base usar para as otimizações de geometrias, fizemos uma varredura com vários conjuntos derivados do conjunto 6-31G, conforme mostrado na Tabela 2. Essa varredura foi feita utilizando a chalcona 1A, em fase gasosa.

Conforme pode ser notado na Tabela 2, a inclusão de função de polarização ao conjunto 6-31G, resultando em 6-31G* (ou 6-31G(d)) mostrou

ter um grande impacto nos comprimentos de ligação e um impacto pouco menor nos ângulos de ligação. Contudo, o conjunto 6-31G** não apresentou mudanças consideráveis em todos os parâmetros geométricos quando comparado ao conjunto 6-31G*. Os resultados obtidos para o conjunto 6-31+G (inclusão de uma função difusa) se assemelha muito ao do conjunto 6-31G, indicando que a inclusão de função difusa não se faz necessária. O mesmo acontece para o conjunto 6-31++G.

Os parâmetros geométricos do conjunto 6-31+g* quando comparados com os fornecidos pelo conjunto 6-31G* evidenciam ainda mais que a inclusão de funções difusas não altera de forma considerável a geometria desse sistema. Quando saímos da base 6-31G (qualidade Double-zeta) para a base 6-311G (qualidade Triple-zeta) os comprimentos e ângulos de ligações sofrem pequenas mudanças. Fazendo a mesma análise sobre a inclusão de função de polarização e difusa à base 6-311g, podemos observar o mesmo comportamento apresentado quando incluímos função de polarização e difusa à base 6-31G. O cálculo de geometria feito com o conjunto base 6-311G* apresentou resultados muito semelhantes aos obtidos com conjunto de funções de base 6-31G*. Estes resultados revelam que a base 6-31G* (ou 6-31G(d)) é suficiente para uma boa estimativa dos parâmetros geométricos deste sistema.

A Tabela 3 mostra os valores dos desvios quadráticos médios das distâncias (rmsd) comparando as geometrias em casa solvente com a geometria otimizada em fase gasosa, enquanto a Tabela 4 mostra alguns parâmetros geométricos (enumerados conforme Figura 5). Como pode ser visto na Tabela 3.3, a chalcona 2A é a que apresentou maior desvio quando comparada à estrutura em fase gasosa.

Tabela 2: *Influência do conjunto de funções de base sobre os parâmetros geométricos da chalcona 1A em fase gasosa.*

Parametro Geométrico	6-31G	6-31G*	6-31G**	6-31+G	6-31++G	6-31+G*	6-311G	6-311+G	6-311G*	6-311+G*
$d(C_1, O_2)$	1.43358	1.40236	1.40267	1.43188	1.40236	1.40386	1.42940	1.42893	1.40108	1.40128
$d(O_2, C_3)$	1.36313	1.34047	1.34048	1.36349	1.34048	1.33954	1.36395	1.36276	1.33755	1.33764
$d(C_3, C_4)$	1.39075	1.39027	1.39017	1.38929	1.39027	1.39173	1.38836	1.38905	1.38990	1.39026
$d(C_4, C_5)$	1.38556	1.38308	1.38288	1.38388	1.38309	1.38453	1.38355	1.38412	1.38204	1.38284
$d(C_5, C_6)$	1.39368	1.38955	1.38927	1.39282	1.38954	1.39152	1.39210	1.39238	1.38926	1.38966
$d(C_6, C_7)$	1.48244	1.49103	1.49091	1.48184	1.49102	1.49268	1.48060	1.48140	1.49285	1.49299
$d(C_7, O_8)$	1.23083	1.20040	1.20050	1.23046	1.20041	1.20194	1.22881	1.22845	1.19486	1.19569
$d(C_7, C_9)$	1.48359	1.49537	1.49530	1.48245	1.49535	1.49608	1.48194	1.48298	1.49718	1.49728
$d(C_9, C_{10})$	1.33225	1.32614	1.32578	1.33100	1.32614	1.32832	1.32861	1.32912	1.32499	1.32569
$d(C_{10}, C_{11})$	1.47275	1.47626	1.47621	1.47161	1.47626	1.47691	1.47196	1.47265	1.47582	1.47633
$d(C_{11}, C_{12})$	1.39665	1.39312	1.39304	1.39591	1.39312	1.39377	1.39502	1.39528	1.39140	1.39165
$d(C_{12}, C_{13})$	1.38504	1.38231	1.38198	1.38314	1.38231	1.38497	1.38305	1.38359	1.38287	1.38375
$d(C_{13}, C_{14})$	1.38305	1.38094	1.38082	1.38247	1.38093	1.38062	1.38087	1.38133	1.37813	1.37839
$d(C_{14}, N_{15})$	1.44856	1.45720	1.45738	1.44660	1.45719	1.45975	1.44657	1.44678	1.46331	1.46411
$d(N_{15}, O_{16})$	1.22818	1.19366	1.19368	1.22624	1.19366	1.19428	1.22708	1.22845	1.18643	1.18738
$d(N_{15}, O_{17})$	1.22866	1.19387	1.19389	1.22659	1.19387	1.19458	1.22742	1.22881	1.18673	1.18770
$\angle(C_1, O_2, C_3)$	122.246	120.130	120.160	122.104	120.131	120.373	121.807	121.973	120.261	120.360
$\angle(O_2, C_3, C_4)$	123.923	124.510	124.503	124.002	124.512	124.458	124.077	124.005	124.592	124.495
$\angle(C_5, C_6, C_7)$	117.868	117.991	117.976	117.776	117.991	117.727	117.850	117.897	117.644	117.721
$\angle(C_6, C_7, O_8)$	120.011	120.629	120.625	119.975	120.629	120.3572	119.967	120.013	120.458	120.451
$\angle(C_6, C_7, C_9)$	120.354	119.158	119.160	120.411	119.158	119.640	120.329	120.285	119.480	119.465
$\angle(C_7, C_9, C_{10})$	120.199	119.918	119.852	120.113	119.918	119.744	120.274	120.331	119.603	119.712
$\angle(C_9, C_{10}, C_{11})$	127.235	126.569	126.470	127.231	126.570	127.282	127.341	127.319	127.370	127.302
$\angle(C_{10}, C_{11}, C_{12})$	118.116	118.511	118.535	118.171	118.510	118.089	118.204	118.189	118.143	118.122
$\angle(C_{13}, C_{14}, N_{15})$	119.145	119.089	119.062	119.170	119.089	119.119	119.164	119.137	119.131	119.113
$\angle(C_{14}, N_{15}, O_{16})$	118.348	117.665	117.669	118.263	117.665	117.638	118.297	118.385	117.560	117.602
$\angle(O_{16}, N_{15}, O_{17})$	123.337	124.695	124.686	123.502	124.694	124.760	123.434	123.259	124.922	124.837

Tabela 3: Valores do rmsd (em Å) comparando a geometria de cada composto otimizado em diferentes solventes com as geometrias obtidas em fase gasosa.

Compostos	Fase					
	Clorofórmio $\epsilon = 4,71$	THF $\epsilon = 7,42$	Acetona $\epsilon = 20,49$	Etanol $\epsilon = 24,85$	Metanol $\epsilon = 32,61$	DMSO $\epsilon = 46,70$
1A	3,09	4,11	5,81	6,50	6,49	6,64
1B	4,36	4,67	5,29	5,40	5,40	5,43
1C	3,02	3,35	3,89	3,94	3,97	4,04
2A	29,73	29,30	30,78	30,81	30,81	30,74
2B	5,82	6,54	7,66	7,76	7,94	8,19
2C	8,69	10,31	23,57	23,44	23,35	23,23
3A	2,38	2,92	3,97	4,13	4,22	4,50
3B	3,27	3,80	4,48	4,56	4,61	4,60
3C	3,33	3,77	4,32	4,42	4,42	4,54
4A	3,49	4,82	6,8	7,35	7,37	7,49
4B	4,85	5,76	7,23	7,40	7,52	7,69
4C	6,993	7,81	9,13	9,36	9,36	9,99

Pode-se observar que os efeitos do solvente sobre os comprimentos de ligação são pouco relevantes. Contudo, um efeito um pouco mais pronunciado pode ser verificado nos dois ângulos de ligações que conectam os anéis ao esqueleto dos compostos. Esse fato mais evidenciado para o ângulo C1-Fenil. Em todos os casos, podemos perceber um aumento no ângulo C1-Fenil, e uma redução no ângulo C5-Fenil.

Tabela 4: Resultados MP2/6-31G(d) para alguns parâmetros geométricos selecionados (comprimentos e ângulos de ligações em Å e ° respectivamente) das chalconas e análogos em fase gasosa e em diferentes solventes.

Compostos	Parâmetros Geométricos	Fase						
		Gasosa $\epsilon = 1,00$	Clorofórmio $\epsilon = 4,71$	THF $\epsilon = 7,42$	Acetona $\epsilon = 20,49$	Etanol $\epsilon = 24,85$	Metanol $\epsilon = 32,61$	DMSO $\epsilon = 46,70$
1A	d(C ₁ C ₂)	1.46173	1.46153	1.46149	1.46142	1.46139	1.46138	1.46140
	d(C ₂ C ₃)	1.35021	1.35095	1.35110	1.35130	1.35132	1.35136	1.35138
	d(C ₃ C ₄)	1.48714	1.48497	1.48456	1.48402	1.48396	1.48388	1.48377
	d(C ₄ C ₅)	1.48700	1.48571	1.48554	1.48532	1.48531	1.48529	1.48525
	\angle (C1-Fenil)	-159.271	-162.648	-163.598	-165.100	-165.671	-165.653	-165.768
	\angle (C5-Fenil)	-160.305	-160.204	-160.153	-160.153	-159.971	-159.948	-159.919
1B	d(C ₁ C ₂)	1.46134	1.46109	1.46110	1.46107	1.46106	1.46106	1.46106
	d(C ₂ C ₃)	1.35090	1.35169	1.35180	1.35197	1.35198	1.35198	1.35203
	d(C ₃ C ₄)	1.48146	1.47912	1.47870	1.47821	1.47816	1.47816	1.47798
	d(C ₄ C ₅)	1.47484	1.47620	1.47642	1.47666	1.47667	1.47667	1.47679
	\angle (C1-Fenil)	-159.478	-163.510	-163.754	-164.262	-164.343	-164.343	-164.351
	\angle (C5-Fenil)	-167.417	-167.790	-167.954	-168.219	-168.239	-168.239	-168.267
1C	d(C ₁ C ₂)	1.46146	1.46136	1.46138	1.46137	1.46137	1.46135	1.46137
	d(C ₂ C ₃)	1.35050	1.35116	1.35131	1.35145	1.35146	1.35149	1.35152
	d(C ₃ C ₄)	1.48503	1.48318	1.48279	1.48233	1.48228	1.48224	1.48214
	d(C ₄ C ₅)	1.49133	1.49053	1.49048	1.49038	1.49036	1.49036	1.49036
	\angle (C1-Fenil)	-160.062	-162.980	-163.134	-163.688	-163.745	-163.755	-163.750
	\angle (C5-Fenil)	-160.352	-158.588	-158.369	-158.120	-158.094	-158.074	-158.035
2A	d(C ₁ C ₂)	1.45749	1.45685	1.45687	1.45694	1.45694	1.45694	1.45697
	d(C ₂ C ₃)	1.35169	1.35235	1.35245	1.35256	1.35257	1.35257	1.35262
	d(C ₃ C ₄)	1.47707	1.47508	1.47478	1.47442	1.47439	1.47439	1.47427
	d(C ₄ C ₅)	1.49796	1.49715	1.49695	1.49669	1.49666	1.49666	1.49659
	\angle (C1-Fenil)	-165.823	172.586	172.586	171.743	171.709	171.709	171.721
	\angle (C5-Fenil)	-156.436	-155.201	-155.066	-154.920	-154.898	-154.898	-154.842
2B	d(C ₁ C ₂)	1.45993	1.46084	1.46097	1.46110	1.46110	1.46114	1.46117
	d(C ₂ C ₃)	1.35093	1.35116	1.35118	1.35121	1.35121	1.35122	1.35121
	d(C ₃ C ₄)	1.48062	1.47916	1.47894	1.47864	1.47864	1.47857	1.47854
	d(C ₄ C ₅)	1.49591	1.49509	1.49491	1.49467	1.49467	1.49462	1.49457
	\angle (C1-Fenil)	-148.791	-148.803	-148.952	-149.154	-149.211	-149.201	-149.214
	\angle (C5-Fenil)	-158.022	-156.959	-156.821	-156.650	-156.704	-156.630	-156.607
2C	d(C ₁ C ₂)	1.46026	1.46022	1.46024	1.46016	1.46018	1.46019	1.46022
	d(C ₂ C ₃)	1.35131	1.35208	1.35219	1.35235	1.35235	1.35239	1.35240
	d(C ₃ C ₄)	1.47883	1.47671	1.47646	1.47622	1.47620	1.47614	1.47610
	d(C ₄ C ₅)	1.49704	1.49628	1.49611	1.49586	1.49583	1.49579	1.49576
	\angle (C1-Fenil)	-162.585	-168.918	-170.119	-179.505	-179.518	-179.507	-179.483
	\angle (C5-Fenil)	-156.895	-155.371	-155.21448	-155.15590	-155.178	-155.144	-155.155
3A	d(C ₁ C ₂)	1.46068	1.46046	1.46041	1.46035	1.46035	1.46035	1.46033
	d(C ₂ C ₃)	1.35665	1.35735	1.35747	1.35764	1.35766	1.35768	1.35770
	d(C ₃ C ₄)	1.44146	1.44140	1.44135	1.44127	1.44126	1.44125	1.44123
	d(C ₄ C ₅)	1.35392	1.35472	1.35487	1.35510	1.35513	1.35516	1.35518
	d(C ₅ C ₆)	1.48344	1.48072	1.48021	1.47953	1.47945	1.47936	1.47927
	d(C ₆ C ₇)	1.48803	1.48701	1.48685	1.48667	1.48666	1.48663	1.48661
	\angle (C1-Fenil)	158.174	160.463	160.986	161.879	162.021	162.058	162.277
	\angle (C7-Fenil)	160.279	159.970	159.815	159.591	159.605	159.561	159.505
3B	d(C ₁ C ₂)	1.46039	1.46019	1.46013	1.46008	1.46009	1.46008	1.46009
	d(C ₂ C ₃)	1.35692	1.35766	1.35778	1.35792	1.35795	1.35799	1.35800
	d(C ₃ C ₄)	1.44080	1.44055	1.44049	1.44045	1.44044	1.44041	1.44040
	d(C ₄ C ₅)	1.35467	1.35560	1.35575	1.35594	1.35597	1.35602	1.35604
	d(C ₅ C ₆)	1.47763	1.47449	1.47400	1.47333	1.47326	1.47313	1.47308
	d(C ₆ C ₇)	1.47611	1.47780	1.47802	1.47832	1.47836	1.47844	1.47846
	\angle (C1-Fenil)	158.631	161.343	161.774	162.291	162.349	162.387	162.361
	\angle (C7-Fenil)	167.320	167.465	167.566	167.753	167.756	167.765	167.764
3C	d(C ₁ C ₂)	1.46058	1.46044	1.46042	1.46037	1.46036	1.46036	1.46039
	d(C ₂ C ₃)	1.35675	1.35742	1.35754	1.35769	1.35770	1.35770	1.35776
	d(C ₃ C ₄)	1.44120	1.44111	1.44108	1.44104	1.44103	1.44103	1.44102
	d(C ₄ C ₅)	1.35420	1.35498	1.35511	1.35529	1.35531	1.35531	1.35537
	d(C ₅ C ₆)	1.48129	1.47875	1.47834	1.47778	1.47772	1.47772	1.47754
	d(C ₆ C ₇)	1.49228	1.49176	1.49169	1.49163	1.49161	1.49161	1.49162
	\angle (C1-Fenil)	158.470	160.490	160.87336	161.474	161.567	161.56725	161.59597
	\angle (C7-Fenil)	160.435	158.36312	158.118	157.836	157.79134	157.791	157.728
4A	d(C ₁ C ₂)	1.45826	1.45832	1.45835	1.45843	1.45841	1.45846	1.45847
	d(C ₂ C ₃)	1.35733	1.35790	1.35800	1.35811	1.35812	1.35814	1.35815
	d(C ₃ C ₄)	1.43905	1.43905	1.43906	1.43910	1.43910	1.43910	1.43911
	d(C ₄ C ₅)	1.35505	1.35556	1.35564	1.35575	1.35576	1.35577	1.35579
	d(C ₅ C ₆)	1.47488	1.47265	1.47234	1.47193	1.47189	1.47184	1.47179

	d(C ₆ C ₇)	1.49796	1.49711	1.49695	1.49672	1.49670	1.49667	1.49664
	∠(C1-Fenil)	161.176	164.542	165.66026	166.789	167.13267	167.114	167.200
	∠(C7-Fenil)	156.689	155.30910	155.167	154.882	154.879	154.83564	154.81237
4B	d(C ₁ C ₂)	1.46257	1.46288	1.46303	1.46310	1.46307	1.46312	1.46316
	d(C ₂ C ₃)	1.35658	1.35677	1.35681	1.35684	1.35684	1.35685	1.35685
	d(C ₃ C ₄)	1.44122	1.44137	1.44144	1.44150	1.44150	1.44150	1.44153
	d(C ₄ C ₅)	1.35403	1.35442	1.35451	1.35461	1.35462	1.35464	1.35465
	d(C ₅ C ₆)	1.47797	1.47575	1.47531	1.47486	1.47481	1.47476	1.47467
	d(C ₆ C ₇)	1.49655	1.49602	1.49590	1.49575	1.49574	1.49571	1.49569
	∠(C1-Fenil)	-144.961	-146.476	-146.761	-147.130	-147.20572	-147.231	-147.268
	∠(C7-Fenil)	157.373	155.96646	155.748	155.478	155.434	155.37350	155.34667
4C	d(C ₁ C ₂)	1.46082	1.46096	1.46104	1.46114	1.46114	1.46114	1.46117
	d(C ₂ C ₃)	1.35694	1.35762	1.35772	1.35785	1.35787	1.35787	1.35791
	d(C ₃ C ₄)	1.43975	1.43962	1.43965	1.43970	1.43969	1.43969	1.43971
	d(C ₄ C ₅)	1.35492	1.35560	1.35570	1.35583	1.35585	1.35585	1.35588
	d(C ₅ C ₆)	1.47596	1.47357	1.47322	1.47281	1.47277	1.47277	1.47264
	d(C ₆ C ₇)	1.49738	1.49675	1.49658	1.49637	1.49635	1.49635	1.49629
	∠(C1-Fenil)	158.625	162.643	163.170	164.123	164.271	164.271	164.627
	∠(C7-Fenil)	156.901	155.459	155.256	155.041	155.022	155.022	154.943

3.3 Propriedades Elétricas

3.3.1 Momento de Dipolo

A Figura 6 mostra como o módulo do momento de dipolo varia em função do aumento da constante dielétrica do solvente. Os resultados mostrados na Figura 6 foram obtidos usando os níveis de cálculos a seguir: HF/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d), MP2/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d), wB97/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d), M06HF/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d), CAM-B3LYP/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d) e B2PLYP/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d). Para evitar uma quantidade muito grande de tabelas neste capítulo, optamos por apresentá-las separadamente no apêndice A.

Observa-se que a inclusão dos grupos funcionais nos anéis benzênicos, pode afetar de forma significativa os valores do momento de dipolo, quando comparados ao tipo de substituinte - doador de elétrons (OH ou OCH₃) ou aceitador de elétrons (NO₂), ao lado e a posição em que são substituídos, lado olefílico (posições R₄, R₅, R₆) ou lado carbonílico (posições R₁, R₂, R₄).

Os maiores μ foram obtidos para os compostos contendo os grupos NO₂ (aceitador de elétron) e OCH₃ (doador de elétron), sendo que o maior valor encontrado foi para a chalcona 2A (grupos NO₂ e OCH₃ ligados respectivamente nos anéis carbonílico e olefílico). Esse aumento foi, em média, de 28,0% e 20,6% maiores comparados à chalcona 1A nos níveis HF e MP2, respectivamente. Note-se que a diferença entre a chalconas 1A e 2A está na alternância dos anéis aos quais os grupos doadores e aceptores estão conectados.

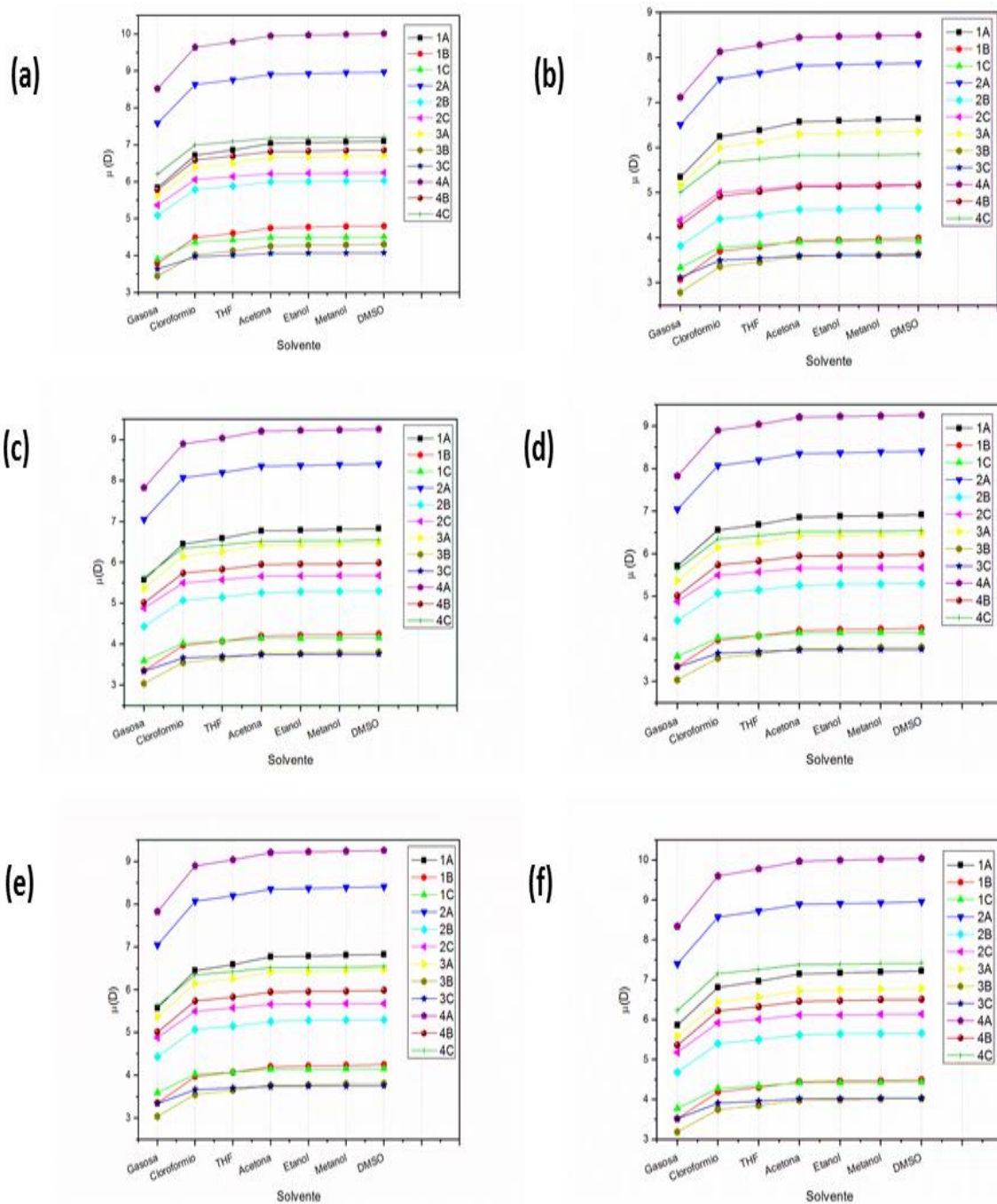


Figura 6: Momento de dipolo μ (D) em função do solvente obtidos nos níveis de cálculo: (a) HF/6-31+G(d); (b) MP2/6-31+G(d); (c) wB97/6-31+G(d); (d) M06HF/6-31+G(d); (e) CAM-B3LYP/6-31+G(d) e (f) B2PLYP/6-31+G(d). Resultados obtidos usando a geometria calculada no nível MP2/6-31G(d).

Quando aumentamos o tamanho da ponte, os maiores e menores valores de μ aparecem de forma semelhante ao conjunto de moléculas do tipo (a). Neste caso, o maior valor encontrado foi para a chalcona 4A (grupos NO₂ e OCH₃ ligados respectivamente nos anéis carbonílico e olefílico) cujo aumento foi, em média, de 49% comparado à chalcona 3A (mesmos grupos doares e aceptores, porém ligados em anéis alternados). O menor valor de μ aparece para a chalcona 3C (média de 60% menor que a molécula 4A).

Desta forma, percebe-se que os maiores valores de μ correspondem às chalconas 4A e 2A, enquanto que os menores valores foram os calculados as chalconas 3B e 3C, demonstrando assim o efeito do tamanho da ponte de conexão entre os anéis fenílicos, dos grupos ligantes e a posição onde foram conectados os grupos doadores e aceptores de elétrons na chalcona sobre os valores calculados do momento de dipolo.

Em todas as chalconas estudadas pudemos perceber o efeito dos solventes sobre os valores de momento de dipolo. Esse efeito foi no sentido de aumentar os valores de μ em relação à fase gasosa. Esses aumentos foram, em média, de 20% e 17,8% nos níveis HF e MP2, respectivamente. Não houve diferenças significativas entre os tipos de solventes; uma convergência clara a partir do clorofórmio pode ser observada, como mostra a Figura 6, sendo que, o crescimento a partir daí, foi em média de 0,4%.

Outro fator relevante é o efeito da correlação eletrônica. Observa-se uma clara diminuição dos valores de μ quando comparados os valores correlacionados com os resultados obtidos no nível HF. No nível MP2, por exemplo, as maiores reduções foram das chalconas 4B e 4C com médias de 25% e 18,6% respectivamente. A redução, em média, dos valores em HF para os níveis em MP2, wB97 (semelhantemente ao M06HF) e CAM-B3LYP (semelhantemente ao B2PLYP) foram de 5,2%, 8,0% e 2,0% respectivamente.

3.3.2 Polarizabilidade Linear

A Figura 7 mostra como o valor médio da polarizabilidade linear varia em função do aumento da constante dielétrica do solvente. Os resultados mostrados na Figura 7 foram obtidos usando os níveis de cálculos a seguir: HF/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d),

MP2/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d), wB97/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d), M06HF/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d), CAM-B3LYP/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d) e B2PLYP/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d). Para evitar uma quantidade muito grande de tabelas neste capítulo, optamos por apresentá-las separadamente no apêndice A.

Quando se observa o valor de $\langle \alpha \rangle$ percebe-se que o tamanho da ponte de ligação entre os anéis fenílicos é um fator preponderante quando comparada as diversas chalconas. Os maiores valores de $\langle \alpha \rangle$ foram as chalconas-like, tendo a chalcona 4A o maior valor de $\langle \alpha \rangle$, em média de 23%, no nível HF (semelhante para CAM-B3LYP e B2PLYP), 22% em usando o funcional wB97 (semelhante para M06HF) e 20% no nível MP2, respectivamente, maiores que a chalcona 2A. O lado em o grupo doador de elétrons OCH₃ foi ligado não acrescentou muito no valor do $\langle \alpha \rangle$, pois para a chalcona 3A o valor é praticamente igual às chalconas 4A, 2A e 1A, conforme mostrado na Figura 7.

Analogamente ao momento de dipolo, os efeitos de correlação eletrônica alteram de maneira significativa os resultados de $\langle \alpha \rangle$, porém aumentando-os. Comparando os valores no nível HF com os correlacionados, os aumentos foram em média de, 5,3%, 2,6%, 8% para os níveis MP2, wB97 (semelhante a M06HF) e CAM-B3LYP (semelhante a B2PLYP), respectivamente. Deve-se ressaltar que os efeitos de correlação eletrônica são de natureza puramente eletrônica, pois as propriedades elétricas das chalconas foram determinadas a partir das geometrias otimizadas no nível MP2.

De maneira similar ao momento de dipolo, o valor de $\langle \alpha \rangle$ apresenta um aumento significativo em seus valores quando se computa o efeito de solvente em relação à fase gasosa, em média: 19,6%, 30,6%, 37,0%, 30,0%, e 31,0% nos níveis HF, MP2, wB97, M0HF, B3LYP respectivamente, sendo que para o funcional B2PLYP foi semelhante a CAM-B3LYP. Observa que a chalcona 3B chega a uma diferença de 205% usando o funcional wB97, como mostrado na Figura 7. Porém, quando a comparação é feita entre os solventes observa-se os menores $\langle \alpha \rangle$ são para aqueles obtidos na presença de clorofórmio e THF, sendo em THF é pouco maior. Houve uma clara convergência dos resultados de $\langle \alpha \rangle$ a partir da acetona, já que o aumento a partir daí foi de, em média, 0,8% e a partir do clorofórmio foi de 7%.

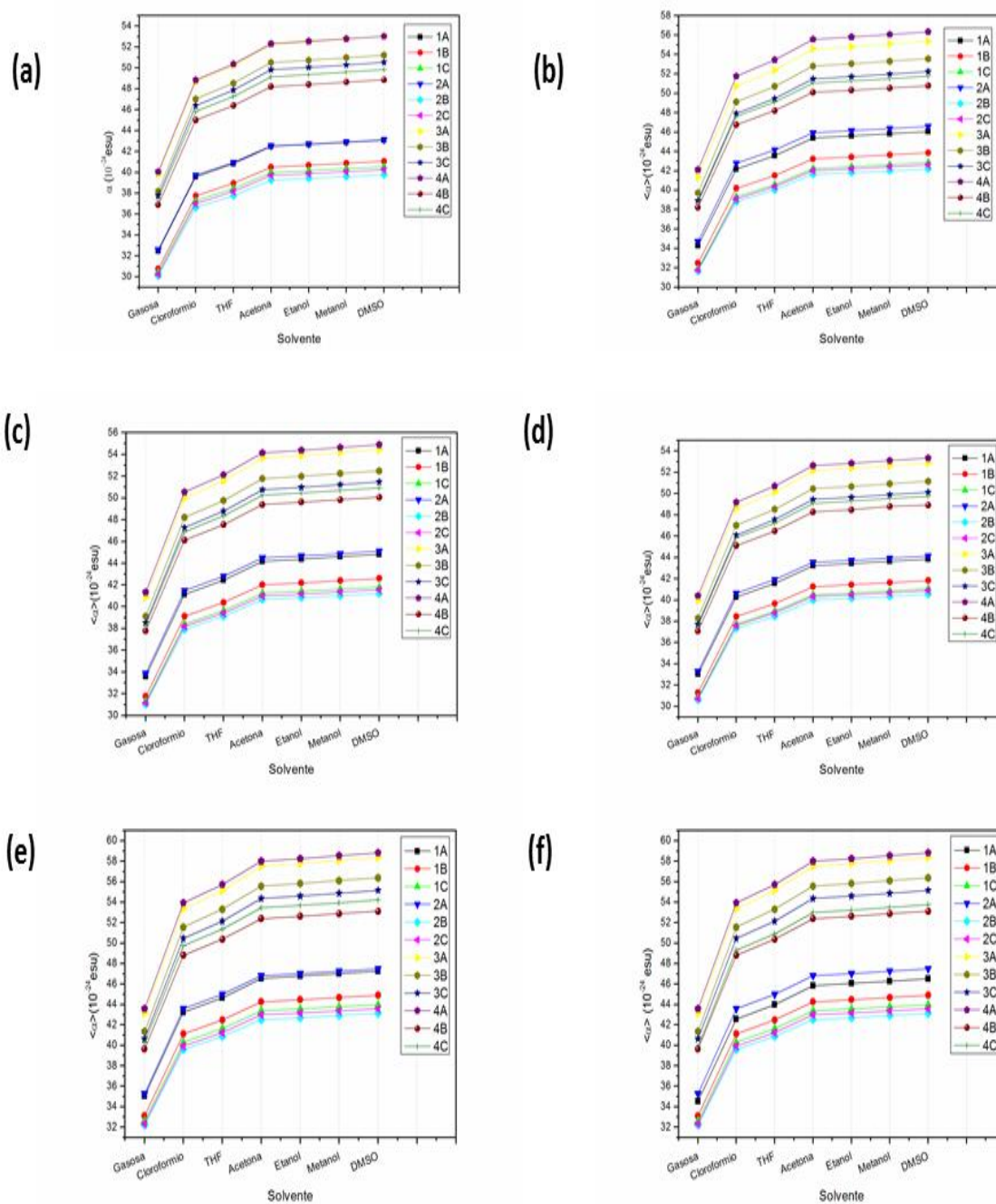


Figura 7: Valor médio da polarizabilidade linear em função do solvente obtidos nos níveis de cálculo: **(a)** HF/6-31+G(d); **(b)** MP2/6-31+G(d); **(c)** wB97/6-31+G(d); **(e)** M06HF/6-31+G(d); **(f)** CAM-B3LYP/6-31+G(d) e **(e)** B2PLYP/6-31+G(d). Resultados obtidos usando a geometria calculada no nível MP2/6-31G(d).

3.3.3 Primeira Hiperpolarizabilidade

A Figura 8 e 9 mostram como variam a projeção da primeira hiperpolarizabilidade ao longo do momento de dipolo e primeira hiperpolarizabilidade total, respectivamente, em função do aumento da constante dielétrica do solvente. Os resultados mostrados nas Figuras 8 e 9 foram obtidos usando os níveis de cálculos a seguir: HF/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d), MP2/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d), wB97/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d), M06HF/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d), CAM-B3LYP/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d) e B2PLYP/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d). Para evitar uma quantidade muito grande de tabelas neste capítulo, optamos por apresentá-las separadamente no apêndice A.

Os resultados serão apresentados em *esu*, sendo que 1u.a de polarizabilidade linear = $0,15 \cdot 10^{-24} \text{ esu} = 1,65 \cdot 10^{-41} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^2 / \text{J}$.

A análise da Primeira Hiperpolarizabilidade foi sobre o seu valor em módulo. Observa-se que a conjugação entre o tamanho da ponte e posição do ligante foi determinante para o β_{vec} , pois o maior valor encontrado foi para a molécula 4A, média de 613%, 1147%, 838%, 714% em nível HF, MP2, wB97 (semelhante a M06HF), B3LYP (semelhante para B2PLYP) respectivamente maiores que a molécula de menor β_{vec} , 1B. Importante observar que a molécula 3B disputou com a 1B a posição de menor β_{vec} entre os tipos de cálculo, isso demonstra que o tamanho da molécula e a posição dos ligantes fizeram com que a molécula 4A tivesse o maior β_{vec} . Além do que, quando comparada com a mesma molécula só que de ponte menor (molécula 2A) a diferença fica em média de 96%, 106%, 91,4% e 104% em nível HF, MP2, wB97 (semelhante a M06HF), B3LYP (semelhante para B2PLYP) respectivamente e quando comparada com a molécula do mesmo tamanho, mesmo ligantes, só que em posições diferente (molécula 3A), a diferença fica em média de 195%, 490%, 291% e 217% em nível HF, MP2, wB97 (semelhante a M06HF), B3LYP (semelhante para B2PLYP) respectivamente. Esses valores comprovaram que, os grupos e as posições dos substituintes, podem modificar as densidades eletrônicas nas moléculas de chalconas, alterando assim os valores da hiperpolarizabilidade, já

que a geometria foi otimizada. Além do que, o tamanho da ponte pode influenciar na eficiente da transferência dos elétrons.

Apresentando um comportamento similar aos do momento de dipolo e da polarizabilidade linear, os resultados para β_{vec} mostram uma significativa modificação do seu valor com a inclusão do efeito de solvente. Quando comparado com a molécula em fase gasosa, todos os solventes aumentaram os valores do β_{vec} . Entretanto, verifica-se que a mudança da polaridade do solvente provoca certas alterações nos valores do β_{vec} , diferentemente de μ (convergência a partir do clorofórmio), e semelhante a α (convergência a partir da acetona), como mostra os dados (crescimento a partir do clorofórmio 18,7% e a partir da acetona 2,1%) e as Figuras 6.14 a 6.19, onde são apresentados os gráficos da primeira hiperpolarizabilidade em função do solvente.

Observa-se variações significativas ao considerar os efeitos de correlação, o aumento em relação HF foi em média 86,8%, 32,5%, 31%, 109% e 107,6% quando comparado com MP2, wB97, M06HF, B3LYP e B2PLYP respectivamente, variações bem mais expressivas do que as do momento de dipolo e as da polarizabilidade linear.

Quando analisando a relação $\frac{|\beta_{vec}|}{\beta_{tot}}$ observa que a maioria dos valores é maior do que 0,98, em todos os cálculos, com exceção das moléculas 1A, 1B, 3A, 3B, que, por exemplo, em nível B3LYP, onde os valores da relação são os mais próximos de um, os valores para essas moléculas são em média de 0,93, 0,83, 0,90, 0,80 respectivamente, para todas as outras a relação é em média um, conforme mostra a Tabela 6.30 e a Figura 6.29. Isso mostra que grupos doadores ligados ao benzeno da carbonila afeta o mecanismo de transferência de elétrons, exceto se ligado na posição para.

De posse desses dados, podemos utilizar o modelo de dois níveis para explicar a transferência de carga entre os grupos doadores e aceitadores de elétrons entre a ponte, pois, de acordo com este modelo, quando a transferência de carga é unidirecional e paralela ao momento de dipolo molecular, uma das componentes da primeira hiperpolarizabilidade se sobressai em relação às demais, de modo a dominar a resposta não linear ($\beta_{vec} \approx \beta_i \approx \beta_{iii}$). Com isto, os valores de β_{vec} e β_{tot} serão idênticos.

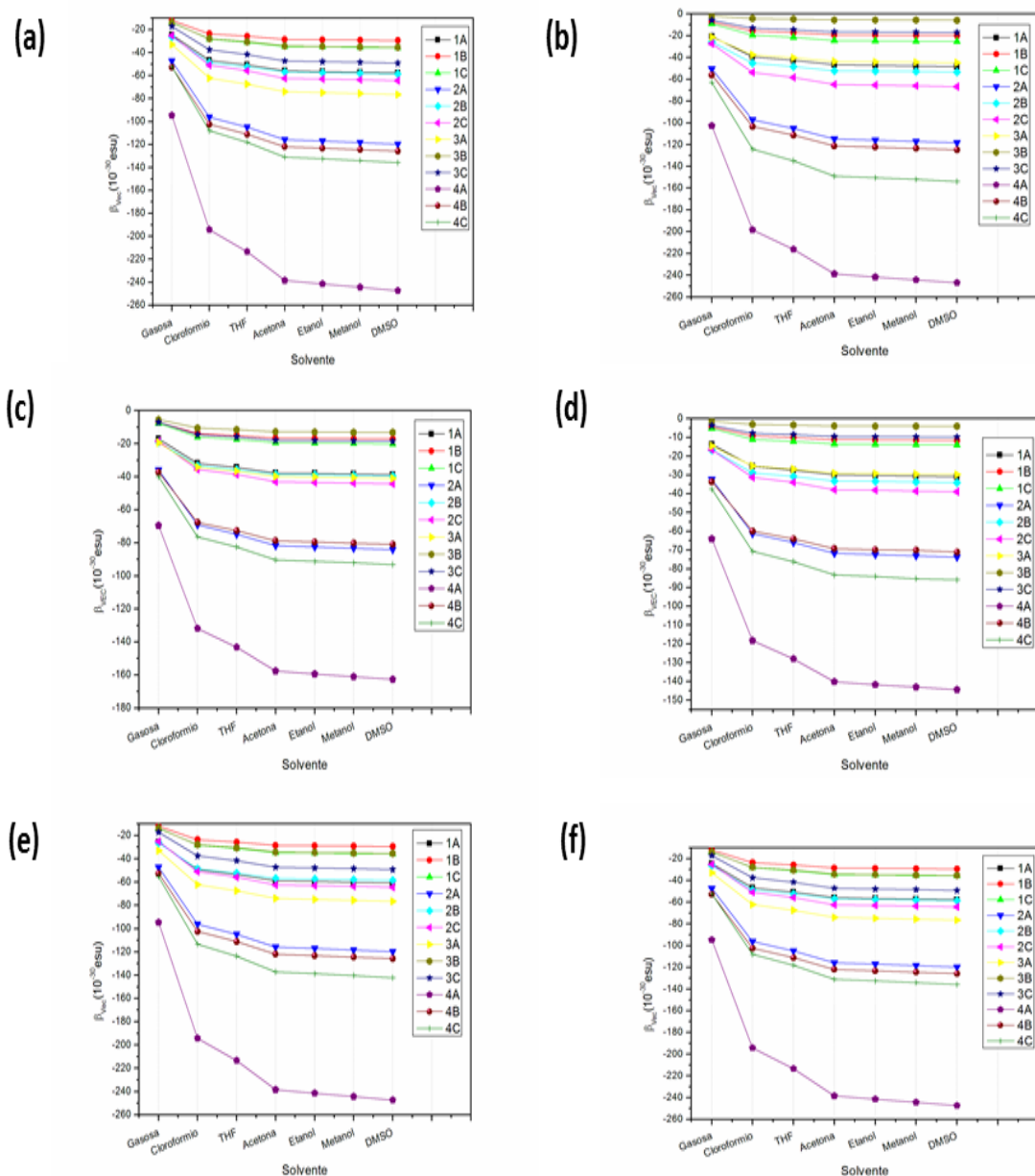


Figura 8: *Projeção da primeira hiperpolarizabilidade ao longo do momento de dipolo (β_{vec}) em função do solvente obtidos nos níveis de cálculo: (a) HF/6-31+G(d); (b) MP2/6-31+G(d); (c) wB97/6-31+G(d); (d) M06HF/6-31+G(d); (e) CAM-B3LYP/6-31+G(d) e (f) B2PLYP/6-31+G(d). Resultados obtidos usando a geometria calculada no nível MP2/6-31G(d).*

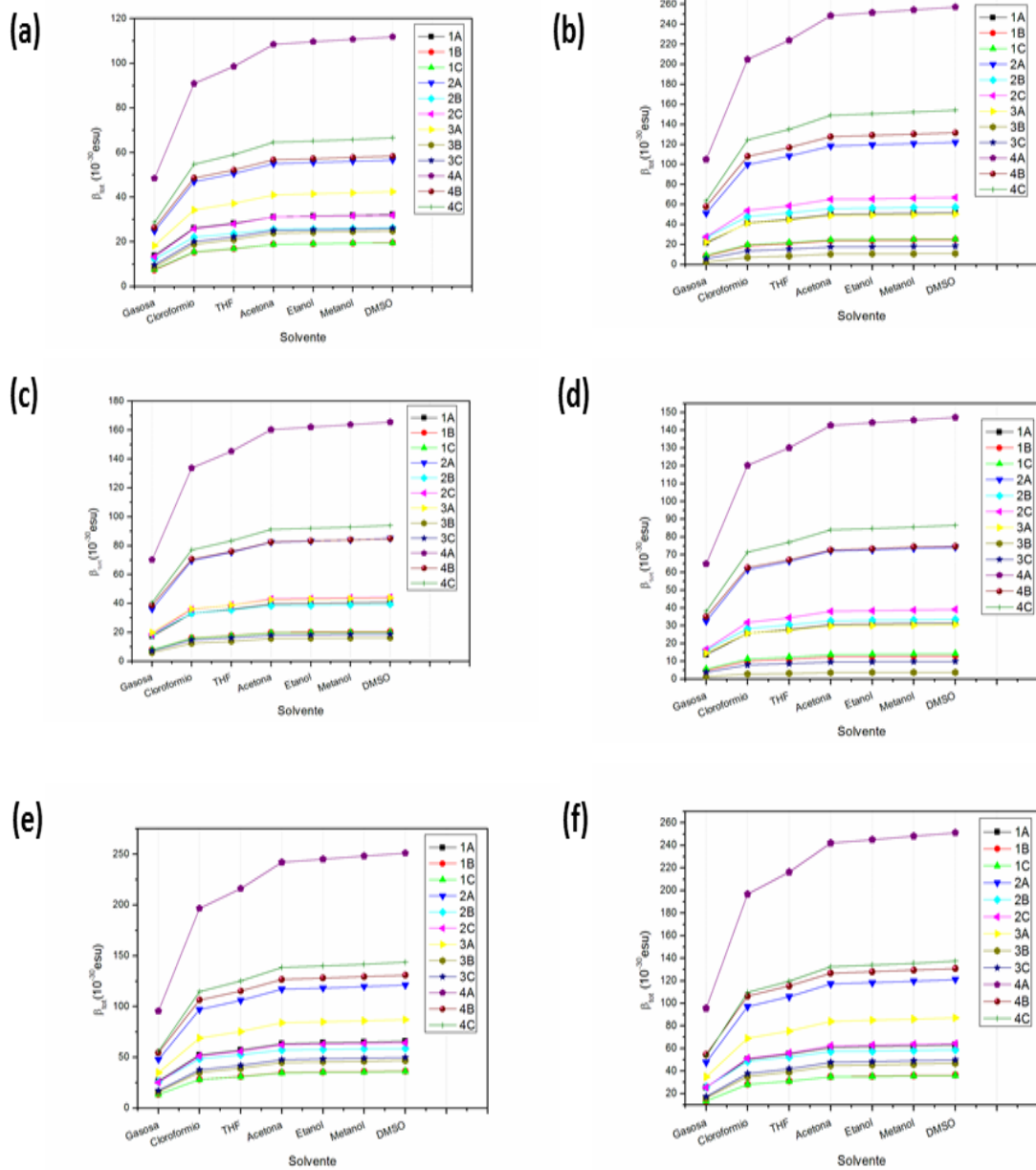


Figura 9: Primeira hiperpolarizabilidade total (β_{tot}) em função do solvente obtidos nos níveis de cálculo: **(a)** HF/6-31+G(d); **(b)** MP2/6-31+G(d); **(c)** wB97/6-31+G(d); **(d)** M06HF/6-31+G(d); **(e)** CAM-B3LYP/6-31+G(d) e **(f)** B2PLYP/6-31+G(d). Resultados obtidos usando a geometria calculada no nível MP2/6-31G(d).

Tabela 5: Resultados MP2/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d) para a razão $\frac{|\beta_{vec}|}{\beta_{tot}}$ obtida a partir dos dados dos gráficos mostrados nas Figuras 8 e 9 de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes.

COMPOSTOS	Gasosa	Clorofórmio	THF	Acetona	Etanol	Metanol	DMSO
1A	0,97	0,95	0,94	0,93	0,93	0,93	0,93
1B	0,89	0,83	0,82	0,80	0,80	0,80	0,80
1C	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
2A	0,98	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97
2B	0,96	0,94	0,94	0,93	0,93	0,93	0,93
2C	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00
3A	0,96	0,91	0,91	0,89	0,89	0,89	0,89
3B	0,80	0,59	0,56	0,53	0,53	0,53	0,52
3C	0,99	0,96	0,95	0,94	0,94	0,94	0,94
4A	0,98	0,97	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
4B	0,97	0,96	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
4C	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

3.3.4 Segunda Hiperpolarizabilidade

A Figura 10 mostra como o valor médio da segunda hiperpolarizabilidade varia em função do aumento da constante dielétrica do solvente. Os resultados mostrados na Figura 10 foram obtidos usando os níveis de cálculos a seguir: HF/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d), MP2/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d), wB97/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d), M06HF/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d), CAM-B3LYP/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d) e B2PLYP/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d). Para evitar uma quantidade muito grande de tabelas neste capítulo, optamos por apresentá-las separadamente no apêndice A.

O tamanho da ponte foi determinante nos valores de γ , pois os maiores aparecem para moléculas (b). A molécula 4A possui o maior γ , sendo que a molécula 3A (menor que a 4A, média de 21,2% com as funcionais wB97 e M06HF e

22,2% com as funcionais B3LYP E B2PLYP) tem o segundo maior γ , isso mostra que o lado no qual grupo OCH_3 é ligado é relevante e, como na sequencia vem as moléculas 3B e 3C mostra que ligar o grupo doador OH a carbonila é mais interessante que a oleifina. A mesma linha de lógica é válida para as moléculas de menores γ , moléculas (a), sendo a ordem crescente da γ para elas; 2A (menor que a 4A média de 57,7% com as funcionais wB97 e M06HF e 60,7% com as funcionais B3LYP e B2PLYP), 1A, 1B, 1C, 2C, e 2B.

Não houve diferenças significativa entre as funcionais wB97 e M06HF (média de 0,2% menor) e nem entre B3LYP e B2PLYP (média de 0,5% menor), porem as duas primeiras foram, em média 38,7%, menores do que as outras duas, como mostra as Tabelas 6.32 a 6.35.

Assim como no β_{vec} , mudanças da polaridade do solvente provocaram certas alterações nos valores do γ , pois a convergência foi a partir da acetona (crescimento a partir daí, em média 1,5%, com as funcionais wB97 e M06HF e de 3,2% com as funcionais B3LYP e B2PLYP) e não do clorofórmio (crescimento a partir daí, em média 24%, com as funcionais wB97 e M06HF e de 28,3% nas funcionais B3LYP e B2PLYP), como mostra as Figuras 6.31 a 6.34, onde são apresentados os gráficos da segunda hiperpolarizabilidade em função do solvente.

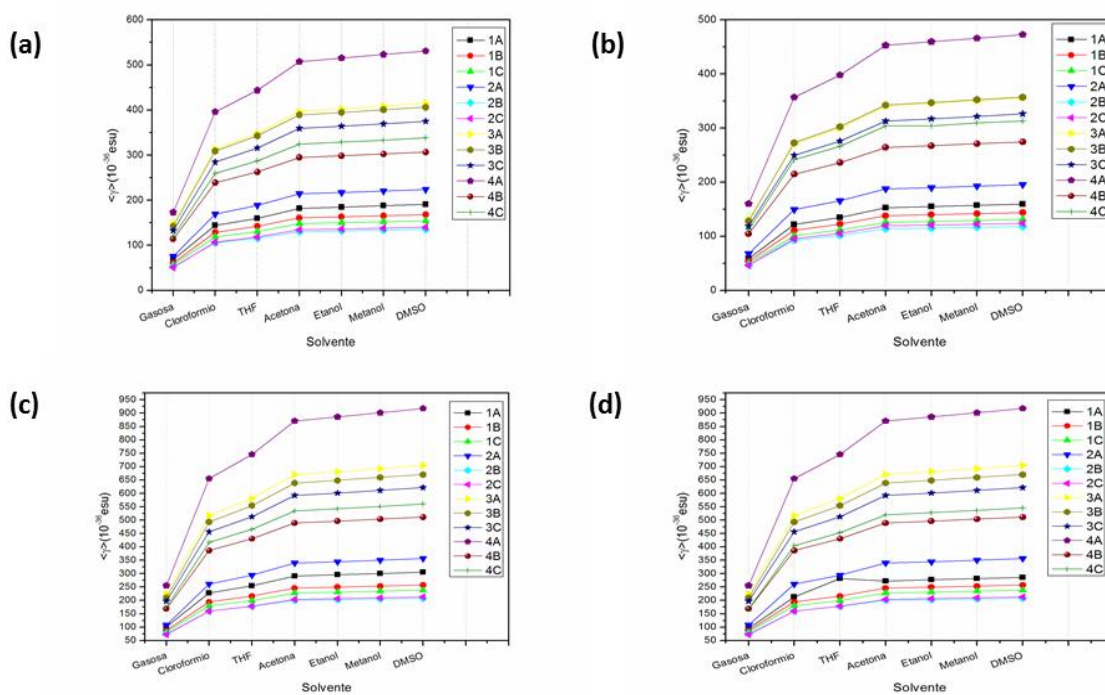


Figura 10: Valor médio da segunda hiperpolarizabilidade em função do solvente obtidos nos níveis de cálculo: **(a)** wB97/6-31+G(d); **(b)** M06HF/6-31+G(d); **(c)** CAM-B3LYP/6-31+G(d) e **(d)** B2PLYP/6-31+G(d). Resultados obtidos usando a geometria calculada no nível MP2/6-31G(d).

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Materiais baseados em sistemas orgânicos “push–pull” são conhecidos por exibir consideráveis respostas ópticas não lineares (ONL). Isso os torna de grande interesse do ponto de vista tecnológico, sobretudo considerando-se a relativa facilidade em ajustar tais respostas mediante modificações químicas. Desse modo, o entendimento da relação estrutura-propriedade ONL dessas moléculas possui um papel crucial no “design” de novos materiais com propriedades ONL de interesse. Desse ponto de vista, a química teórica possui um importante papel, já que seu emprego tende a minimizar sínteses desnecessárias, mediante adequado planejamento.

Com intuito de analisar a contribuição, que mudanças feitas na estrutura de uma chalcona, poderiam contribuir com a variação dos valores das propriedades elétrica, e com isso predizer qual estrutura seria mais interessante no campo da ONL, fizemos estudos *ab initio* (com e sem correlação) e DFT dos efeitos de seis solventes, comparando-o com a fase gasosa, no momento de dipolo, na polarizabilidade linear e na primeira e segunda hiperpolarizabilidade de 12 chalconas, moléculas orgânicas com sistema “push–pull”. Utilizamos as aproximações Hartree-Fock e teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem para obtenção da geometria de equilíbrio e inclusão dos efeitos de correlação eletrônica. Para o cálculo das propriedades elétricas, foram utilizados um procedimento analítico, CPHF, e o método numérico de campo finito, FF. Os efeitos de solvente foram incluídos através de um modelo contínuo:

- ✓ Efeitos de correlação, seja em MP2 seja em DFT, alteram significativamente os valores obtidos para as propriedades elétricas, quando comparado com os resultados HF, sendo a variação mais expressiva a do β_{vec} , média de 104% maior em B2PYP que HF.
- ✓ A conjugação entre o tamanho da ponte, o ligante e as posições nos quais foram ligados tiveram relevância nos valores das propriedades elétricas, sendo que no

cálculo do β_{vec} , propriedade de interesse para ONL, as moléculas 4A e 3B tiveram os maiores e menores valores respectivamente.

- ✓ O efeito do solvente foi relevante no cálculo das propriedades elétricas, sendo que o grau de polaridade também causou certas variações, pois para as propriedades γ , β_{vec} , α a convergência dos resultados apareceram a partir da acetona.
- ✓ Observamos que para maioria das moléculas a transferência de carga entre os grupos doadores e aceptadores tem um caráter unidirecional, pois a relação $\frac{|\beta_{vec}|}{\beta_{tot}}$, para a maioria das moléculas, ficou próxima de um, de modo que o *modelo de dois níveis* é adequado para estimar a primeira hiperpolarizabilidade.

Referências Bibliográficas

1. Virgili, T., et al., *Ultrafast optical gain switch in organic photonic devices*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(3): p. 519-523.
2. Karthi, S. and E.K. Girija, *Synthesis, growth, structure determination and optical properties of chalcone derivative single crystal*. AIP Conference Proceedings, 2014. **1591**: p. 1188-1190.
3. Bezerra, A.G., et al., *Molecular hyperpolarizabilities of retinal derivatives*. Journal of Chemical Physics, 1999. **111**(11): p. 5102-5106.
4. Lupo, D., *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics, and Devices*. Edited by J. Zyss, Academic Press, San Diego. CA 1994, XIII, 478 pp., hardcover, ISBN 0-12-784450-3. Advanced Materials, 1995. **7**(2): p. 248-249.
5. Montaudo, G. and S. Caccamese, *Structure and conformation of chalcone photodimers and related compounds*. The Journal of Organic Chemistry, 1973. **38**(4): p. 710-716.
6. Li, Q., et al., *Solvent and Intermolecular Effects on First Hyperpolarizabilities of Organometallic Tungsten-Carbonyl Complexes, A TDDFT Study*. The Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**(32): p. 7925-7932.
7. Singh, H., J. Sindhu, and J.M. Khurana, *Synthesis and photophysical properties of novel chloroquinoline based chalcone derivatives containing 1,2,3-triazole moiety*. Journal of Luminescence, 2015. **158**: p. 340-350.
8. D'Silva, E.D., et al., *Second harmonic chalcone crystal: Synthesis, growth and characterization*. Physica B-Condensed Matter, 2011. **406**(11): p. 2206-2210.
9. Ternavisk, R.R., et al., *Synthesis, characterization, and computational study of a new dimethoxy-chalcone*. Journal of Molecular Modeling, 2014. **20**(12): p. 11.
10. Pannipara, M., et al., - *Spectroscopic Investigation, Effect of Solvent Polarity and Fluorescence Quenching of a New D- π -A Type Chalcone Derivative*. 2014. - **24**(- 6).
11. de Oliveira, H.C.B., et al., *Theoretical study of the static first hyperpolarizability of azo-enaminone compounds*. Journal of Chemical Physics, 2003. **119**(16): p. 8417-8423.
12. Fonseca, T.L., et al., *Static and dynamic first hyperpolarizabilities of azo-enaminone isomers*. Chemical Physics Letters, 2007. **442**(4-6): p. 259-264.
13. Hsieh, H.K., et al., *Synthesis and anti-inflammatory effect of chalcones and related compounds*. Pharmaceutical Research, 1998. **15**(1): p. 39-46.
14. Sashidhara, K.V., et al., *Identification of quinoline-chalcone hybrids as potential antiulcer agents*. European Journal of Medicinal Chemistry, 2015. **89**: p. 638-653.
15. Satyanarayana, K. and M.N.A. Rao, *Antiinflammatory, analgesic and antipyretic activities of 3-[4-[3-(4-dimethylaminophenyl)-1-oxo-2-propenyl]phenyl]sydnone*. Indian Drugs, 1993. **30**(7): p. 313-318.

16. Torigoe, T., et al., *ANTI-MUTAGENIC CHALCONES - ANTAGONIZING THE MUTAGENICITY OF BENZO (A) PYRENE ON SALMONELLA-TYPHIMURIUM*. Biochemical and Biophysical Research Communications, 1983. **112**(3): p. 833-842.
17. Ketabforoosh, S., et al., *Synthesis and Anti-Cancer Activity Evaluation of New Dimethoxylated Chalcone and Flavanone Analogs*. Archiv Der Pharmazie, 2014. **347**(11): p. 853-860.
18. Yao, J., et al., *Xanthohumol, a Polyphenol Chalcone Present in Hops, Activating Nrf2 Enzymes To Confer Protection against Oxidative Damage in PC12 Cells*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015. **63**(5): p. 1521-1531.
19. Anto, R.J., et al., *Anticancer and antioxidant activity of synthetic chalcones and related compounds*. Cancer Letters, 1995. **97**(1): p. 33-37.
20. Gaur, R., et al., *In vitro and in vivo synergistic interaction of substituted chalcone derivatives with norfloxacin against methicillin resistant Staphylococcus aureus*. Rsc Advances, 2015. **5**(8): p. 5830-5845.
21. Rayees Ahmad, M., et al., *Synthesis of novel chalcone derivatives by conventional and microwave irradiation methods and their pharmacological activities*. Arabian Journal of Chemistry, (0).
22. Mennucci, B., *Polarizable continuum model*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2012. **2**(3): p. 386-404.
23. Carlton, T.S., *Molecular Quantum Mechanics, 3rd Edition (Atkins, P. W.; Friedman, R. S.)*. Journal of Chemical Education, 1999. **76**(2): p. 170.
24. Szabo, A. and N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. 1996: Dover Publications.
25. Kohn, W. and L.J. Sham, *SELF-CONSISTENT EQUATIONS INCLUDING EXCHANGE AND CORRELATION EFFECTS*. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. 1133-&.
26. Wang, Z., *Claisen-Schmidt Condensation*, in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*. 2010, John Wiley & Sons, Inc.
27. Chai, J.-D. and M. Head-Gordon, *Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals*. The Journal of Chemical Physics, 2008. **128**(8): p. 084106.
28. Zhao, Y. and D. Truhlar, *The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals*. Theoretical Chemistry Accounts, 2008. **120**(1-3): p. 215-241.
29. Yanai, T., D.P. Tew, and N.C. Handy, *A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)*. Chemical Physics Letters, 2004. **393**(1–3): p. 51-57.
30. Grimme, S., *Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation*. The Journal of Chemical Physics, 2006. **124**(3): p. 034108.

31. Kwang Nam, C., et al., *Solvent Effect on the Electrical Properties of Triisopropylsilylethynyl (TIPS) Pentacene Organic Thin-Film Transistors*. Device and Materials Reliability, IEEE Transactions on, 2009. **9**(3): p. 489-493.
32. Li, H., et al., *Solvent effects on the nonlinear optical response of a potentiometric biological imaging dye*. Journal of the Optical Society of America B, 2007. **24**(6): p. 1310-1318.
33. Bartkowiak, W. and J. Lipiński, *Solvent effect on the nonlinear optical properties of para-nitroaniline studied by Langevin dipoles–Monte Carlo (LD/MC) approach*. Computers & Chemistry, 1998. **22**(1): p. 31-37.

Apêndice A – Tabelas com os Resultados das Propriedades Elétricas

Tabela A 1: Resultados HF/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d) para o momento de dipolo $\mu(D)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes.

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4-B	4C
Gasosa	5,84	3,79	3,9	7,59	5,09	5,37	5,63	3,45	3,64	8,52	5,78	6,21
Clorofórmio	6,72	4,49	4,36	8,63	5,79	6,06	6,39	4,02	3,97	9,64	6,59	7
THF	6,86	4,6	4,42	8,76	5,88	6,14	6,51	4,13	4,01	9,79	6,7	7,09
Acetona	7,04	4,75	4,49	8,91	6	6,22	6,66	4,26	4,06	9,95	6,82	7,18
Etanol	7,06	4,77	4,49	8,93	6,01	6,23	6,67	4,28	4,07	9,97	6,83	7,19
Metanol	7,08	4,79	4,5	8,95	6,02	6,24	6,69	4,29	4,07	9,99	6,85	7,2
DMSO	7,1	4,8	4,51	8,97	6,03	6,25	6,71	4,31	4,08	10,01	6,86	7,21

Tabela A 2: Resultados MP2/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d) para o momento de dipolo $\mu(D)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes.

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	5,35	3,07	3,34	6,51	3,82	4,39	5,17	2,79	3,12	7,12	4,27	5,01
Clorofórmio	6,25	3,7	3,79	7,52	4,42	5,01	6	3,36	3,5	8,13	4,92	5,68
THF	6,39	3,8	3,84	7,66	4,51	5,07	6,13	3,46	3,54	8,28	5,02	5,75
Acetona	6,58	3,94	3,91	7,82	4,62	5,16	6,3	3,59	3,6	8,45	5,13	5,83
Etanol	6,6	3,95	3,92	7,84	4,63	5,16	6,32	3,61	3,61	8,47	5,14	5,84
Metanol	6,62	3,97	3,92	7,86	4,65	5,17	6,34	3,62	3,61	8,48	5,15	5,84
DMSO	6,64	3,99	3,93	7,88	4,66	5,18	6,36	3,64	3,62	8,50	5,17	5,86

Tabela A 3: Resultados wB97 para o momento de dipolo $\mu(D)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	5,58	3,35	3,59	7,05	4,43	4,88	5,37	3,04	3,34	7,83	5,01	5,63
Clorofórmio	6,45	3,97	4,02	8,07	5,07	5,5	6,15	3,55	3,66	8,9	5,74	6,35
THF	6,59	4,07	4,07	8,2	5,15	5,58	6,26	3,65	3,7	9,04	5,83	6,43
Acetona	6,77	4,2	4,14	8,35	5,26	5,66	6,42	3,77	3,74	9,2	5,95	6,52
Etanol	6,79	4,22	4,14	8,37	5,28	5,67	6,43	3,78	3,75	9,23	5,96	6,53
Metanol	6,81	4,2	4,15	8,39	5,29	5,68	6,45	3,8	3,75	9,24	5,97	6,53
DMSO	6,83	4,25	4,16	8,41	5,3	5,68	6,47	3,81	3,76	9,26	5,99	6,55

Tabela A 4: Resultados M06HF para o momento de dipolo $\mu(D)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31+G(d)

Solventes	1-A	1-B	1-C	2-A	2-B	2-C	3-A	3-B	3-C	4-A	4-B	4-C
Gasosa	5,72	3,35	3,59	7,05	4,43	4,88	5,37	3,04	3,34	7,83	5,01	5,63
Clorofórmio	6,56	3,97	4,02	8,07	5,07	5,5	6,15	3,55	3,66	8,9	5,74	6,35
THF	6,69	4,07	4,07	8,2	5,15	5,58	6,26	3,65	3,7	9,04	5,83	6,43
Acetona	6,86	4,2	4,14	8,35	5,26	5,66	6,42	3,77	3,74	9,21	5,95	6,52
Etanol	6,88	4,22	4,14	8,37	5,28	5,67	6,43	3,78	3,75	9,23	5,96	6,53
Metanol	6,9	4,23	4,15	8,39	5,29	5,68	6,45	3,8	3,75	9,24	5,97	6,53
DMSO	6,92	4,25	4,16	8,41	5,3	5,68	6,47	3,81	3,76	9,26	5,99	6,55

Tabela A 5: Resultados CAM-B3LYP para o momento de dipolo $\mu(D)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1-A	1-B	1-C	2-A	2-B	2-C	3-A	3-B	3-C	4-A	4-B	4-C
Gasosa	5,79	3,52	3,77	7,4	4,68	5,18	5,59	3,19	3,52	8,34	5,36	6,04
Clorofórmio	6,75	4,19	4,28	8,57	5,4	5,92	6,44	3,75	3,91	9,6	6,22	6,94
THF	6,89	4,3	4,34	8,72	5,5	6,01	6,57	3,85	3,96	9,78	6,33	7,04
Acetona	7,09	4,44	4,42	8,89	5,62	6,12	6,73	3,98	4,02	9,97	6,46	7,15
Etanol	7,11	4,46	4,42	8,91	5,64	6,12	6,75	4	4,02	10	6,48	7,16
Metanol	7,13	4,47	4,43	8,93	5,65	6,13	6,77	4,02	4,03	10,02	6,5	7,17
DMSO	7,15	4,49	4,44	8,96	5,66	6,14	6,79	4,03	4,04	10,04	6,51	7,19

Tabela A 6: Resultados B2PLYP para o momento de dipolo $\mu(D)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1-A	1-B	1-C	2-A	2-B	2-C	3-A	3-B	3-C	4-A	4-B	4-C
Gasosa	5,86	3,52	3,77	7,4	4,68	5,18	5,59	3,19	3,52	8,34	5,36	6,24
Clorofórmio	6,81	4,19	4,28	8,57	5,4	5,92	6,44	3,75	3,91	9,6	6,22	7,16
THF	7,2	4,3	4,34	8,72	5,5	6,01	6,57	3,85	3,96	9,78	6,33	7,26
Acetona	7,15	4,44	4,42	8,89	5,62	6,16	6,73	3,98	4,02	9,97	6,46	7,38
Etanol	7,17	4,46	4,42	8,91	5,64	6,12	6,75	4	4,02	10	6,48	7,39
Metanol	7,2	4,47	4,43	8,93	5,65	6,13	6,77	4,02	4,03	10,02	6,5	7,41
DMSO	7,22	4,49	4,44	8,96	5,66	6,14	6,79	4,03	4,03	10,04	6,51	7,42

Tabela A 7: Resultados HF para a polarizabilidade linear $\alpha(10^{-24}esu)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	32,46	30,75	30,45	32,6	30,08	30,26	39,82	38,18	37,77	40,04	36,89	37,44
Clorofórmio	39,58	37,74	37,27	39,72	36,63	36,99	48,66	47,02	46,38	48,83	45,01	45,84
THF	40,84	38,94	38,45	40,95	37,76	38,16	50,22	48,54	47,87	50,37	46,4	47,28
Acetona	42,49	40,5	40	42,54	39,25	39,71	52,26	50,51	49,83	52,31	48,21	49,15
Etanol	42,68	40,68	40,17	42,71	39,41	39,87	52,49	50,73	50,05	52,54	48,41	49,36
Metanol	42,89	40,87	40,37	42,91	39,6	40,07	52,75	50,98	50,28	52,78	48,64	49,59
DMSO	43,1	41,07	40,56	43,12	39,78	40,25	53,01	51,22	50,53	53,03	48,86	49,84

Tabela A 8: Resultados MP2 para a polarizabilidade linear $\alpha(10^{-24}esu)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1-A	1-B	1-C	2-A	2-B	2-C	3-A	3-B	3-C	4-A	4-B	4-C
Gasosa	34,27	32,49	31,89	34,7	31,66	31,77	41,35	39,72	38,93	42,11	38,22	38,8
Clorofórmio	42,17	40,19	39,29	42,78	38,79	39,1	50,74	49,11	47,91	51,76	46,76	47,63
THF	43,56	41,52	40,57	44,16	40,03	40,37	52,39	50,72	49,46	53,44	48,22	49,12
Acetona	45,39	43,25	42,26	45,94	41,63	42,04	54,57	52,81	51,5	55,56	50,1	51,06
Etanol	45,6	43,44	42,44	46,14	41,81	42,21	54,81	53,04	51,73	55,8	50,31	51,28
Metanol	45,83	43,65	42,66	46,36	42,01	42,42	55,08	53,31	51,98	56,07	50,55	51,51
DMSO	46,06	43,87	42,87	46,59	42,21	42,62	55,36	53,56	52,24	56,33	50,78	51,77

Tabela A 9: Resultados wB97 para a polarizabilidade linear $\alpha(10^{-24} \text{esu})$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1-A	1-B	1-C	2-A	2-B	2-C	3-A	3-B	3-C	4-A	4-B	4-C
Gasosa	33,6	31,76	31,31	33,88	31,03	31,15	40,86	16,75	38,52	41,33	37,77	38,28
Clorofórmio	41,13	39,12	38,41	41,5	37,91	38,19	49,98	48,22	47,28	50,53	46,12	46,88
THF	42,45	40,38	39,64	42,8	39,1	39,4	51,57	49,77	48,79	52,13	47,55	48,34
Acetona	44,19	42,01	41,24	44,49	40,65	41	53,67	51,78	50,76	54,15	49,4	50,24
Etanol	44,39	42,2	41,42	44,67	40,82	41,18	53,9	52	50,98	54,38	49,61	50,45
Metanol	44,61	42,4	41,62	44,89	41,01	41,37	54,16	52,25	51,22	54,64	49,837	50,68
DMSO	44,81	42,61	41,82	45,1	41,2	41,57	54,43	52,5	51,47	54,89	50,07	50,93

Tabela A 10: Resultados M06HF para a polarizabilidade linear $\alpha(10^{-24} \text{esu})$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1-A	1-B	1-C	2-A	2-B	2-C	3-A	3-B	3-C	4-A	4-B	4-C
Gasosa	33,013	31,76	31,31	33,88	31,03	31,15	40,86	39,13	38,52	41,33	37,77	38,28
Clorofórmio	40,28	39,12	38,41	41,5	37,91	38,19	49,98	48,22	47,28	50,53	46,12	46,88
THF	41,56	40,38	39,64	42,8	39,1	39,4	51,57	49,77	48,79	52,13	47,55	48,34
Acetona	43,24	42,02	41,24	44,49	40,64	41	53,67	51,78	50,76	54,15	49,4	50,24
Etanol	43,44	42,2	41,42	44,67	40,82	41,18	53,9	52	50,98	54,38	49,61	50,45
Metanol	43,65	42,4	41,62	44,89	41,01	41,37	54,16	52,25	51,22	54,64	49,84	50,68
DMSO	43,86	42,61	41,82	45,1	41,2	41,57	54,43	52,5	51,47	54,89	50,07	50,24

Tabela A 11: Resultados CAM-B3LYP para a polarizabilidade linear $\alpha(10^{-24} \text{esu})$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1-A	1-B	1-C	2-A	2-B	2-C	3-A	3-B	3-C	4-A	4-B	4-C
Gasosa	35,02	33,11	32,6	35,28	32,22	32,35	43,12	41,34	40,64	43,57	39,63	40,23
Clorofórmio	43,23	41,11	40,3	43,58	39,6	39,94	53,36	51,56	50,45	53,93	48,82	49,76
THF	44,67	42,48	41,63	45	40,87	41,25	55,15	53,31	52,14	55,72	50,38	51,37
Acetona	46,56	44,26	43,37	46,83	42,52	42,98	57,51	55,57	54,36	56	52,39	53,46
Etanol	46,78	44,46	43,56	47,03	42,7	43,16	57,77	55,83	54,6	58,26	52,62	53,69
Metanol	47,02	44,68	43,78	47,26	42,91	43,37	58,06	56,11	54,87	58,54	52,87	53,94
DMSO	47,25	44,9	44	47,5	43,12	43,58	58,37	56,39	55,15	58,83	53,12	54,22

Tabela A 12: Resultados B2PLYP para a polarizabilidade linear $\alpha(10^{-24}esu)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1-A	1-B	1-C	2-A	2-B	2-C	3-A	3-B	3-C	4-A	4-B	4-C
Gasosa	34,52	33,11	32,6	35,28	32,22	32,35	43,12	41,34	40,64	43,57	39,63	39,85
Clorofórmio	42,57	41,11	40,3	43,58	39,6	39,94	53,36	51,56	50,45	53,93	48,82	49,31
THF	46,29	42,48	41,63	45	40,87	41,25	55,15	53,31	52,14	55,72	50,38	50,91
Acetona	45,85	44,26	43,37	46,83	42,52	42,98	57,51	55,57	54,36	58	52,39	52,99
Etanol	46,06	44,46	43,56	47,03	42,7	43,16	57,77	55,83	54,6	58,26	52,62	53,23
Metanol	46,29	44,68	43,78	47,26	42,91	43,37	58,06	56,11	54,87	58,54	52,87	53,48
DMSO	46,53	44,9	44	47,5	43,12	43,58	58,37	56,39	55,15	58,83	53,12	53,75

Tabela A 13: Resultados HF para a primeira hiperpolarizabilidade $\beta_{vec}(10^{-30}esu)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	-13,41	-6,428	-7,6	-24,7	-11,9	-13,14	-17,27	-7,55	-9,59	-48,23	-26,05	-28,23
Clorofórmio	-24,42	-12,66	-15,36	-46,62	-21,29	-25,66	-30,94	-15,25	-19,92	-90,39	-47,94	-54,06
THF	-26,29	-13,74	-16,79	-50,23	-22,75	-27,83	-33,23	-16,7	-21,95	-97,97	-51,53	-58,34
Acetona	-28,63	-15,12	-18,65	-54,58	-24,47	-30,87	-36,17	-18,61	-24,65	-107,77	-55,94	-63,79
Etanol	-28,91	-15,26	-18,85	-55,05	-24,65	-31,13	-36,51	-18,81	-24,95	-108,96	-56,44	-64,4
Metanol	-29,19	-15,43	-19,09	-55,59	-24,86	-31,46	-36,84	-19,03	-25,25	-110,03	-56,97	-65
DMSO	-29,47	-15,6	-19,31	-56,16	-25,04	-31,77	-37,22	-19,26	-25,6	-111,14	-57,5	-65,8

Tabela A 14: Resultados MP2 para a primeira hiperpolarizabilidade $\beta_{vec}(10^{-30}esu)$ de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	-20,81	-7,6	-9,079	-50,49	-25,68	-27,38	-21,27	-1,943	-5,77	-102,7	-56,08	-62,99
Clorofórmio	-39,3	-15,67	-19,54	-97,29	-45,28	-53,59	-37,6	-4,26	-13,04	-198,4	-103,4	-124,12
THF	-42,58	-17,21	-21,6	-105,21	-48,4	-58,26	-40,27	-4,8	-14,5	-216,11	-111,33	-134,85
Acetona	-46,77	-19,21	-24,33	-114,83	-52,11	-64,78	-43,64	-5,57	-16,49	-238,85	-121,18	-148,79
Etanol	-47,25	-19,43	-24,63	-115,87	-52,5	-65,35	-44,04	-5,62	-16,71	-241,67	-122,32	-150,39
Metanol	-47,78	-19,67	-24,99	-117,06	-52,94	-66,07	-44,42	-5,69	-16,93	-244,16	-123,48	-151,96
DMSO	-48,29	-19,93	-25,33	-118,33	-53,34	-66,74	-44,83	-5,79	-17,19	-246,79	-124,67	-154,02

Tabela A 15: Resultados wB97 para a primeira hiperpolarizabilidade β_{vec} ($10^{-30} esu$) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	-17,17	-7,097	-7,71	-35,89	-19,02	-18,49	-19,34	-5,456	-7,03	-69,55	-37,18	-40,06
Clorofórmio	-31,84	-13,85	-15,85	-69,21	-33,42	-35,55	-34,17	-10,53	-14,56	-131,87	-67,64	-76,33
THF	-34,41	-15,06	-17,38	-74,81	-35,75	-38,59	-36,65	-11,52	-16,021	-143,18	-72,62	-82,45
Acetona	-37,67	-16,61	-19,38	-81,69	-38,56	-43,01	-39,79	-12,84	-17,95	-157,7	-78,76	-90,29
Etanol	-38,05	-16,78	-19,6	-82,43	-38,87	-43,38	-40,16	-12,98	-18,17	-159,49	-79,47	-91,17
Metanol	-38,45	-16,97	-19,86	-83,28	-39,2	-43,84	-40,52	-13,13	-18,39	-161,08	-80,18	-92,05
DMSO	-38,85	-17,16	-20,11	-84,18	-39,52	-44,27	-40,92	-13,29	-18,64	-162,75	-80,92	-93,18

Tabela A 16: Resultados M06HF para a primeira hiperpolarizabilidade β_{vec} ($10^{-30} esu$) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	-13,71	-7,1	-7,71	-35,89	-19,02	-18,5	-19,34	-5,4	-7,03	-69,55	-37,18	-40,06
Clorofórmio	-25,4	-13,85	-15,85	-69,21	-33,42	-35,55	-34,17	-10,53	-14,56	-131,87	-67,64	-76,33
THF	-27,43	-15,06	-17,38	-74,81	-35,75	-38,59	-36,65	-11,52	-16,02	-143,18	-72,62	-82,45
Acetona	-29,99	-16,61	-19,38	-81,69	-38,56	-43,01	-39,79	-12,84	-17,95	-157,7	-78,76	-90,29
Etanol	-30,28	-16,78	-19,6	-82,43	-38,87	-43,38	-40,16	-12,98	-18,17	-159,49	-79,47	-91,17
Metanol	-30,61	-16,97	-19,86	-83,28	-39,2	-43,84	-40,52	-13,13	-18,39	-161,08	-80,18	-92,05
DMSO	-30,92	-17,16	-20,11	-84,18	-39,52	-44,27	-40,92	-13,29	-18,64	-162,75	-80,92	-93,18

Tabela A 17: CAM-B3LYP para a primeira hiperpolarizabilidade β_{vec} ($10^{-30} esu$) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	-	-	-	-47,36	-	-	-	-	-	-94,67	-52,63	-55,37
	25,62	11,86	13,46		26,15	25,11	33,03	13,79	17,22			
Clorofórmio	-	-	-	-96,08	-	-	-	-	-	-194,24	-102,47	-113,33
	49,22	23,66	28,09		48,61	51,07	62,29	27,82	37,51			
THF	-	-	-	-104,79	-	-	-	-	-	-213,32	-111,09	-123,68
	53,43	25,78	30,88		52,39	55,79	67,44	30,52	41,64			
Acetona	-	-	-	-115,74	-	-	-	-	-	-238,47	-121,91	-137,13
	58,85	28,54	34,57		56,98	62,38	74,11	34,12	47,25			
Etanol	-	-	-	-116,94	-	-	-	-	-	-241,48	-123,14	-138,66
	59,49	28,83	34,98		57,49	62,98	74,87	34,51	47,88			
Metanol	-	-	-	-118,3	-	-	-	-	-	-244,37	-124,44	-140,22
	60,15	29,17	35,45		58,04	63,72	75,65	34,94	48,55			
DMSO	-	-	-	-119,71	-	-	-	-	-	-247,35	-125,75	-142,13
	60,82	29,51	35,91		58,57	64,41	76,52	35,37	49,29			

Tabela A 18: Resultados B2PLYP para a primeira hiperpolarizabilidade β_{vec} ($10^{-30} esu$) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	-	-	-	-47,36	-	-	-	-	-	-94,67	-52,63	-52,38
	24,52	11,86	13,46		26,15	25,11	33,03	13,79	17,22			
Clorofórmio	-	-	-	-96,08	-	-	-	-	-	-	-	-
	46,83	23,66	28,09		48,61	51,07	62,29	27,82	37,51	194,24	102,47	108,05
THF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	57,08	25,78	30,88	104,79	52,39	55,79	67,44	30,52	41,64	213,32	111,09	118,02
Acetona	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	55,85	28,54	34,57	115,74	56,98	62,38	74,11	34,12	47,25	238,47	121,91	130,97
Etanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	56,47	28,83	34,98	116,94	57,49	62,98	74,87	34,51	47,88	241,48	123,14	132,45
Metanol	-	-	-	-118,3	-	-	-	-	-	-	-	-
	57,08	29,17	35,45		58,04	63,72	75,65	34,94	48,55	244,37	124,44	133,96
DMSO	-57,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		29,51	35,91	119,71	58,57	64,41	76,52	35,37	49,29	247,35	125,75	135,79

Tabela A 19: Resultados HF para a primeira hiperpolarizabilidade β_{tot} ($10^{-30} esu$) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	13,89	7,32	7,62	24,79	12,23	13,29	18,26	8,61	9,62	48,39	26,27	28,66
Clorofórmio	26,14	15,33	15,49	46,91	22,08	25,87	34,28	18,85	20,12	90,87	48,52	54,79
THF	28,33	16,85	16,96	50,59	23,66	28,05	37,17	20,98	22,21	98,54	52,19	59,1
Acetona	31,15	18,86	18,88	55,05	25,56	31,08	40,99	23,88	25,01	108,46	56,74	64,58
Etanol	31,49	19,08	19,09	55,54	25,76	31,34	41,44	24,18	25,33	109,66	57,26	65,2
Metanol	31,84	19,32	19,33	56,09	25,99	31,67	41,89	24,55	25,65	110,74	57,81	65,81
DMSO	32,18	19,59	19,57	56,67	26,2	31,97	42,39	24,89	26,01	111,87	58,35	66,61

Tabela A 20: Resultados MP2 para a primeira hiperpolarizabilidade β_{tot} ($10^{-30} esu$) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	21,38	8,55	9,09	51,32	26,8	27,62	22,25	2,42	5,82	104,82	57,85	63,37
Clorofórmio	41,45	18,81	19,56	99,72	47,98	53,88	41,1	7,189	13,63	204,83	108,02	124,52
THF	45,16	20,94	21,64	108,08	51,52	58,53	44,44	8,5	15,3	223,83	116,73	135,21
Acetona	49,99	23,82	24,41	118,36	55,84	65	48,77	10,41	17,56	248,42	127,73	149,09
Etanol	50,55	24,14	24,72	119,48	56,32	65,57	49,3	10,59	17,81	251,49	129,02	150,68
Metanol	51,17	24,5	25,08	120,77	56,84	66,28	49,8	10,82	18,07	254,24	130,34	152,24
DMSO	51,77	24,89	25,43	122,13	57,33	66,95	50,35	11,08	18,37	257,13	131,69	154,29

Tabela A 21: Resultados wB97 para a primeira hiperpolarizabilidade β_{tot} (10^{-30} esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	17,44	7,91	7,88	36,13	18,6	18,6	19,82	5,97	7,15	70,16	38,76	40,52
Clorofórmio	33,05	16,18	16,01	69,57	33,08	35,86	36,06	12,43	14,67	133,65	70,62	77,17
THF	35,86	17,77	17,54	75,3	35,46	38,87	38,88	13,8	16,12	145,28	75,92	83,32
Acetona	39,5	19,87	19,54	82,34	38,35	43,04	42,53	15,68	18,04	160,2	82,53	91,17
Etanol	39,92	20,1	19,76	83,11	38,66	43,41	42,96	15,87	18,25	162,04	83,3	92,06
Metanol	40,38	20,36	20,01	83,99	39,01	43,87	43,39	16,09	18,47	163,69	84,08	92,93
DMSO	40,82	20,63	20,26	84,92	39,34	44,3	43,85	16,33	18,72	165,42	84,88	94,07

Tabela A 22: Resultados M06HF para a primeira hiperpolarizabilidade β_{tot} (10^{-30} esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	13,71	7,91	7,88	36,13	18,6	18,6	19,82	5,97	7,15	70,16	38,76	40,52
Cloroformio	25,73	16,18	16,01	69,57	33,08	35,86	36,06	12,43	14,67	133,65	70,62	77,17
THF	27,86	17,77	17,54	75,3	35,46	38,87	38,88	13,8	16,12	145,28	75,92	83,32
Acetona	30,58	19,87	19,54	82,34	38,35	43,04	42,53	15,6	18,04	160,2	82,53	91,17
Etanol	30,89	20,1	19,76	83,11	38,66	43,41	42,96	15,87	18,25	162,04	83,3	92,056
Metanol	31,23	20,36	20,01	83,99	39,01	43,87	43,39	16,09	18,47	163,69	84,08	92,93
DMSO	31,56	20,63	20,26	84,92	39,34	44,3	43,85	16,33	18,72	165,42	84,88	94,07

Tabela A 23: Resultados CAM-B3LYP para a primeira hiperpolarizabilidade β_{tot} (10^{-30} esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	26,43	13,42	13,52	47,71	25,79	25,35	34,9	15,94	17,24	95,43	54,55	56,09
Clorofórmio	52,2	28,17	28,12	96,84	48,51	51,22	68,9	35	37,68	196,65	106,22	114,69
THF	57,01	31,05	30,91	105,77	52,38	55,89	75,3	39,1	41,89	216,21	115,27	125,12
Acetona	63,3	34,89	34,63	117,03	57,11	62,24	83,87	44,73	47,65	241,98	126,73	138,63
Etanol	64,06	35,32	35,04	118,26	57,64	62,84	84,86	45,35	48,3	245,07	128,05	140,17
Metanol	64,84	35,79	35,52	119,67	58,22	63,58	85,9	46,08	48,98	248,06	129,43	141,74
DMSO	65,62	36,3	35,98	121,13	58,77	64,26	87,03	46,77	49,74	251,13	130,82	143,66

Tabela A 24: Resultados B2PLYP para a primeira hiperpolarizabilidade β_{tot} (10^{-30} esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	25,43	13,42	13,52	47,71	25,79	25,35	34,9	15,94	17,24	95,43	54,55	53,1
Clorofórmio	50,17	28,17	28,12	96,84	48,51	51,22	68,9	35	37,68	196,65	106,22	109,41
THF	62,33	31,05	30,91	105,77	52,38	55,89	75,31	39,1	41,89	216,21	115,27	119,45
Acetona	60,84	34,89	34,63	117,03	57,11	62,24	83,87	44,73	47,65	241,98	126,73	132,47
Etanol	61,59	35,32	35,04	118,26	57,64	62,84	84,86	45,35	48,3	245,07	128,05	133,95
Metanol	62,33	35,79	35,52	119,67	58,22	63,58	85,9	46,076	48,98	248,06	129,43	135,47
DMSO	63,08	36,3	35,98	121,13	58,77	64,26	87,03	46,76	49,74	251,13	130,82	137,32

Tabela A 25: Resultados HF para a razão $\frac{|\beta_{vec}|}{\beta_{tot}}$ obtida a partir dos dados das Tabelas A 13 e A 19 de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	0,96	0,88	1	1	0,97	0,99	0,95	0,88	1	1	0,99	0,98
Clorofórmio	0,93	0,83	0,99	0,99	0,96	0,99	0,9	0,81	0,99	0,99	0,99	0,99
THF	0,93	0,82	0,99	0,99	0,96	0,99	0,89	0,8	0,99	0,99	0,99	0,99
Acetona	0,92	0,8	0,99	1	0,96	0,99	0,88	0,78	0,98	0,99	0,99	0,99
Etanol	0,92	0,8	0,99	0,99	0,96	0,99	0,88	0,78	0,98	0,99	0,99	0,99
Metanol	0,92	0,8	0,99	0,99	0,96	0,99	0,88	0,77	0,98	0,99	0,98	0,99
DMSO	0,92	0,8	0,99	0,99	0,96	0,99	0,88	0,77	0,98	0,99	0,98	0,99

Tabela A 26: Resultados MP2 para a razão $\frac{|\beta_{vec}|}{\beta_{tot}}$ obtida a partir dos dados das Tabelas A 14 e A 20 de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	0,97	0,89	1	0,98	0,96	0,99	0,96	0,8	0,99	0,98	0,97	0,99
Clorofórmio	0,95	0,83	1	0,97	0,94	0,99	0,91	0,59	0,96	0,97	0,96	1
THF	0,94	0,82	1	0,97	0,94	0,99	0,91	0,56	0,95	0,96	0,95	1
Acetona	0,93	0,8	1	0,97	0,93	1	0,89	0,53	0,94	0,96	0,95	1
Etanol	0,93	0,8	1	0,97	0,93	1	0,89	0,53	0,94	0,96	0,95	1
Metanol	0,93	0,8	1	0,97	0,93	1	0,89	0,53	0,94	0,96	0,95	1
DMSO	0,93	0,8	1	0,97	0,93	1	0,89	0,52	0,94	0,96	0,95	1

Tabela A 27: Resultados wB97 para a razão $\frac{|\beta_{vec}|}{\beta_{tot}}$ obtida a partir dos dados das Tabelas A 15 e A 21 de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	0,98	0,9	0,98	0,99	1,02	0,99	0,97	0,91	0,98	0,99	0,96	0,99
Clorofórmio	0,96	0,86	0,99	0,99	1,01	0,99	0,95	0,85	0,99	0,99	0,96	0,99
THF	0,96	0,85	0,99	0,99	1,01	0,99	0,94	0,83	0,99	0,98	0,96	0,99
Acetona	0,95	0,84	0,99	0,99	1	1	0,94	0,82	0,99	0,98	0,95	0,99
Etanol	0,95	0,83	0,99	0,99	1	1	0,93	0,82	0,99	0,98	0,95	0,99
Metanol	0,95	0,83	0,99	0,99	1	1	0,93	0,82	0,99	0,98	0,95	0,99
DMSO	0,95	0,83	0,99	0,99	1	1	0,93	0,81	1	0,98	0,95	0,99

Tabela A 28: Resultados M06HF para a razão $\frac{|\beta_{vec}|}{\beta_{tot}}$ obtida a partir dos dados das Tabelas A 16 e A 22 de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	1	0,9	0,98	0,99	1,02	0,99	0,97	0,91	0,98	0,99	0,96	0,99
Clorofórmio	0,99	0,86	0,99	0,99	1,01	0,99	0,95	0,85	0,99	0,99	0,96	0,99
THF	0,98	0,85	0,99	0,99	1,01	0,99	0,94	0,83	0,99	0,98	0,96	0,99
Acetona	0,98	0,84	0,99	0,99	1	1	0,94	0,81	0,99	0,98	0,95	0,99
Etanol	0,98	0,83	0,99	0,99	1	1	0,93	0,82	0,99	0,98	0,95	0,99
Metanol	0,98	0,83	0,99	0,99	1	1	0,93	0,82	0,99	0,98	0,95	0,99
DMSO	0,98	0,83	0,99	0,99	1	1	0,93	0,81	0,99	0,98	0,95	0,99

Tabela A 29: Resultados CAM-B3LYP para a razão $\frac{|\beta_{vec}|}{\beta_{tot}}$ obtida a partir dos dados das Tabelas A 17 e A 23 de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	0,97	0,88	0,99	0,99	1,01	0,99	0,95	0,86	1	0,99	0,96	0,99
Clorofórmio	0,94	0,84	1	0,99	1	1	0,9	0,79	0,99	0,99	0,96	0,99
THF	0,94	0,83	1	0,99	1	1	0,89	0,78	0,99	0,99	0,96	0,99
Acetona	0,93	0,82	1	0,99	1	1	0,88	0,76	0,99	0,98	0,96	0,99
Etanol	0,93	0,82	1	0,99	1	1	0,88	0,76	0,99	0,98	0,96	0,99
Metanol	0,93	0,81	1	0,99	1	1	0,88	0,76	0,99	0,98	0,96	0,99
DMSO	0,93	0,81	1	0,99	1	1	0,88	0,76	0,99	0,98	0,96	0,99

Tabela A 30: Resultados B2PLYP para a razão $\frac{|\beta_{vec}|}{\beta_{tot}}$ obtida a partir dos dados das Tabelas A 18 e A 24 de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	0,96	0,88	0,99	0,99	1,01	0,99	0,95	0,86	1	0,99	0,96	0,99
Clorofórmio	0,93	0,84	1	0,99	1	1	0,9	0,79	0,99	0,99	0,96	0,99
THF	0,92	0,83	1	0,99	1	1	0,89	0,78	0,99	0,99	0,96	0,99
Acetona	0,92	0,82	1	0,99	1	1	0,88	0,76	0,99	0,98	0,96	0,99
Etanol	0,92	0,82	1	0,99	1	1	0,88	0,76	0,99	0,99	0,96	0,99
Metanol	0,92	0,81	1	0,99	1	1	0,88	0,76	0,99	0,98	0,96	0,99
DMSO	0,91	0,81	1	1	1	1	0,88	0,76	0,99	0,98	0,96	0,99

Tabela A 31: Resultados wB97 para a segunda hiperpolarizabilidade γ ($10^{-36}esu$) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	68,38	61,33	57,12	75,3	52,72	51,2	147,54	142,62	132,84	172,85	114,02	119,95
Clorofórmio	143,97	128,72	118,2	168,91	105,61	107,13	313,72	309,06	284,51	396,11	238,64	260,04
THF	159,94	142,35	130,71	188,29	116,09	118,6	348,46	343,21	315,91	443,62	262,87	287,57
Acetona	182	160,94	148	214,04	130,07	134,55	396,74	389,45	359,26	507,4	294,93	324,7
Etanol	184,78	163,06	149,96	216,94	131,67	136,21	402,35	394,73	364,24	515,31	298,67	329
Metanol	187,59	31,61	152,22	220,29	133,44	138,2	408,45	400,83	369,55	523	302,69	333,47
DMSO	190,45	167,87	154,43	223,72	135,18	140,13	415,14	406,44	375,24	530,96	306,71	338,81

Tabela A 32: Resultados M06HF para a segunda hiperpolarizabilidade γ ($10^{-36}esu$) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	59,04	61,33	57,12	75,3	52,72	51,2	147,54	142,62	132,84	172,85	114,02	119,95
Clorofórmio	121,52	128,72	118,2	168,91	105,61	107,13	313,72	309,06	284,51	396,11	238,64	260,04
THF	134,62	142,35	130,71	188,29	116,09	118,6	348,46	343,21	315,91	443,62	262,87	287,57
Acetona	152,7	160,94	148	214,04	130,07	134,55	396,74	389,45	359,26	507,4	294,93	324,7
Etanol	154,99	163,06	149,96	216,94	131,67	136,21	402,35	394,73	364,24	515,31	298,67	329
Metanol	157,29	165,4	152,22	220,29	133,44	138,2	408,45	400,83	369,55	523	302,69	333,47
DMSO	159,63	167,87	154,43	223,72	135,18	140,13	415,14	406,44	375,24	530,96	306,71	338,81

Tabela A 33: Resultados CAM-B3LYP para a segunda hiperpolarizabilidade γ (10^{-36} esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	101,78	87,84	82,5	107,84	75,18	72,19	224,09	210,23	196,96	255,27	168,49	174,71
Clorofórmio	227,09	193,92	179,31	261,1	160,3	160,39	516,94	493,23	456,58	655,45	386,2	416,28
THF	254	215,87	199,49	294,36	177,38	178,84	580,9	554,49	513,07	745,88	430,53	466,41
Acetona	291,25	245,93	227,45	339,25	199,96	203,74	670,75	638,95	592,28	870,56	489,72	534,64
Etanol	295,93	249,38	230,62	344,29	202,53	206,41	681,23	648,66	601,45	885,65	496,6	542,58
Metanol	300,68	253,19	234,28	350,17	205,4	209,63	692,73	659,86	611,38	901,2	504,09	551,01
DMSO	305,52	257,17	237,86	356,05	208,18	212,72	705,25	670,34	621,84	917,12	511,52	560,7

Tabela A 34: Resultados B2PLYP para a segunda hiperpolarizabilidade γ (10^{-36} esu) de chalconas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).

Solventes	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Gasosa	95,29	87,84	82,5	107,84	75,18	72,19	224,09	210,23	196,96	255,27	168,49	168,29
Clorofórmio	212,44	193,92	179,31	261,1	160,3	160,39	516,94	493,23	456,58	655,45	386,2	404,28
THF	281,46	215,87	199,49	294,36	177,38	178,84	580,9	554,49	513,07	745,88	430,53	453,4
Acetona	272,58	245,93	227,45	339,25	199,96	203,74	670,75	638,95	592,28	870,56	489,72	520,26
Etanol	277	249,38	230,62	344,29	202,53	206,41	681,23	648,66	601,45	885,65	496,6	528,05
Metanol	281,46	253,19	234,28	350,17	205,4	209,63	692,73	659,86	611,38	901,2	504,09	536,31
DMSO	286	257,17	237,86	356,05	208,18	212,72	705,25	670,34	621,84	917,12	511,52	545,83