



Universidade  
Estadual de Goiás



MESTRADO EM CIÊNCIAS  
MOLECULARES

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS UNIDADE  
UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM  
CIÊNCIAS MOLECULARES

# **ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E GEOMÉTRICAS DE DOIS DERIVADOS DE CHALCONA**

**JOÃO VICTOR BATISTA SOARES**

ANÁPOLIS – GO  
2019

JOÃO VICTOR BATISTA SOARES

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E  
GEOMÉTRICAS DE DOIS DERIVADOS DE  
CHALCONA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de  
Pós-graduação *Stricto sensu* em Ciências Moleculares  
da Universidade Estadual de Goiás como parte dos  
requisitos para a obtenção do título de Mestre  
em Ciências Moleculares.

Orientador: Clodoaldo Valverde

ANÁPOLIS – GO  
2019

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

BJ89e Batista Soares, João Victor  
ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E GEOMÉTRICAS DE DOIS  
DERIVADOS DE CHALCONA / João Victor Batista Soares; orientador  
Clodoaldo Valverde. -- Anápolis, 2019.  
67 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação Mestrado Acadêmico em  
Ciências Moleculares) -- Câmpus Central - Sede: Anápolis - CET,  
Universidade Estadual de Goiás, 2019.

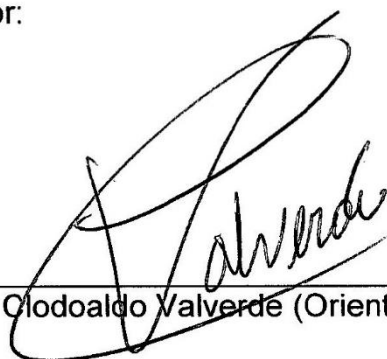
1. Óptica não linear. 2. Estrutura eletrônica. 3. Propriedades Elétricas. I.  
Valverde, Clodoaldo, orient. II. Título.

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E GEOMÉTRICAS DE DOIS  
DERIVADOS DE CHALCONA**

**JOÃO VICTOR BATISTA SOARES**

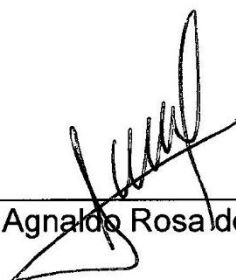
Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada em 28/11/2019 por:



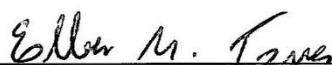
---

Prof. Dr. Clodoaldo Valverde (Orientador/UEG)



---

Prof. Dr. Agnaldo Rosa de Almeida (UEG)



---

Prof. Dr. Elber Magalhães Torres (UEG)

*“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar,  
não seremos capazes de resolver os problemas causados  
pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.*

*(Albert Einstein)*

# Agradecimentos

- O primeiro agradecimento é a Deus por me fazer capaz de dar continuidade aos meus estudos.
- Agradeço aos meus pais (Antônio e Lindaura) por me apoiarem e darem a mim todo o suporte para alçar a escada dos meus objetivos.
- Agradeço, imensamente, ao meu amigo/orientador Clodoaldo Valverde ao qual eu tenho uma enorme admiração e gratidão. Ressalto que, o professor Clodoaldo Valverde, acompanha-me e oferece-me suporte desde a época da graduação, motivando-me e oferecendo-me ensinamentos para que eu pudesse tornar-me o profissional que sou hoje.
- Agradeço também ao meu amigo André Duarte que me acompanhou nessa jornada, haja vista que eu não me esquecerei dos meus amigos do grupo LaMMAS.
- Sem mais, agradeço a FapeG pelo apoio financeiro e a Universidade Estadual de Goiás pela minha formação.

Muito obrigado, a todos!

## RESUMO

No presente trabalho foram estudados cálculos de propriedades geométricas e elétricas de duas chalconas em meio solvente. Os cálculos foram obtidos com o auxílio da teoria do funcional densidade e os meios solventes foram simulados com o modelo contínuo polarizável. Utilizaram-se dois compostos da classe de chalconas: (E)-1-(4-metilfenil)-3-fenilprop-2-en-1-ona e (E)-1-(4-Nitrofenil)-3-fenilprop-2-en-1-ona. As propriedades elétricas calculadas para ambos os compostos foram: o momento de dipolo total, a polarizabilidade linear e a primeira e segunda hiperpolarizabilidade, utilizando o nível de teoria B3LYP / 6-311 + G (d) para a otimização em diferentes meios solventes e o CAM-B3LYP / 6-311+G(d) para o cálculo de propriedades ópticas não lineares. O comportamento dinâmico da primeira hiperpolarizabilidade da dispersão *Hyper-Rayleigh* foi estudado em função da frequência do campo elétrico. Os cálculos obtidos e estudados a partir de uma diferença percentual mostram que o composto (E)-1-(4-Nitrofenil)-3-fenilprop-2-en-1-ona apresenta propriedades ópticas melhores, em que uma discussão sobre o resultado do  $\beta_{\text{HRS}}$  entre os solventes próticos e apróticos, como também polares e não polares, também foram analisadas. Com a finalidade de apresentar uma análise mais completa, foram adicionados estudos sobre os orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) e no apêndice do trabalho encontra-se uma discussão sobre o cristal das moléculas via análise da superfície de Hirshfeld.

## ABSTRACT

In the present study, calculations of geometric and electrical properties of two *chalconas* in solvent medium. The calculations were obtained with the aid of functional density theory and the solvent media were simulated with the polarizable continuous model. Two compounds of the class of *chalconas*: *(E)*-1-(4-metilfenil)-3-fenilprop-2-en-1-ona and *(E)*-1-(4-Nitrofenil)-3-fenilprop-2-en-1-ona. The electrical properties calculated for both compounds were: the moment of total dipole, linear polarizability and the first and second hyperpolarizability, using the theory level *B3LYP / 6-311 + G (d)* optimisation in different solvent media and the *CAM-B3LYP / 6-311+G(d)* calculation of nonlinear optical properties. The dynamic behavior of the first hyperpolarizability of di *Hyper-Rayleigh* spersion was studied according to the frequency of the electric field. The calculations obtained and studied from a percentage difference show that the compound *(E)*-1-(4-Nitrofenil)-3-fenilprop-2-en-1-ona presents better optical properties, in which a discussion about the outcome of the  $\beta_{\text{HRS}}$  among the prosotic and apreotic solvents, as well as polar and non-polar solvents, were also analyzed. In order to present a more complete analysis, studies on border orbitals have been added (HOMO-LUMO) and in the appendix of the work there is a discussion about the crystal of molecules via analysis of the surface of Hirshfeld.



## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1:</b> Estrutura dos compostos: 4MP3P (a) e 4NP3P (b).....   | 15 |
| <b>Figura 2:</b> SmartArt sobre o processo de uso do funcional.....  | 19 |
| <b>Figura 3:</b> Modelo da detecção de sinal do espalhamento HRS.....  | 28 |
| <b>Figura 4:</b> Moléculas do solvente em torno do soluto, abordagem discreta. Fonte: Elaborada pelo autor. ....   | 32 |
| <b>Figura 5:</b> Solvente em meio dielétrico, abordagem contínua. Fonte: Elaborada pelo autor. ....  | 32 |
| <b>Figura 6:</b> Molécula em uma cavidade. Fonte: Elaborada pelo autor. ....   | 33 |
| <b>Figura 7:</b> Representação do modelo de cavidade do método PCM. Fonte: Elaborada pelo autor. ....  | 34 |
| <b>Figura 8:</b> Estrutura molecular do composto 4MP3P.....  | 36 |
| <b>Figura 9:</b> Estrutura molecular do composto 4NP3P.....  | 37 |
| <b>Figura 10:</b> Overlay do composto 4MP3P.....   | 39 |
| <b>Figura 11:</b> Overlay do composto 4NP3P.....   | 39 |
| <b>Figura 12:</b> Orbitais de fronteira do composto 4MP3P.....   | 41 |
| <b>Figura 13:</b> Orbitais de fronteira do composto 4NP3P.....   | 42 |
| <b>Figura 14:</b> Gráfico do Dipolo de momento em função da constante dielétrica. ....   | 42 |
| <b>Figura 15:</b> Deslocamentos de cargas do composto 4MP3P separados por regiões.....   | 44 |
| <b>Figura 16:</b> Deslocamentos de cargas do composto 4NP3P separados por regiões.....   | 44 |
| <b>Figura 17:</b> Resumo da figura 6 e figura 7. ....  | 45 |
| <b>Figura 18:</b> Resultados da polarizabilidade linear para o caso estático (a), primeira hiperpolarizabilidade paralela ao eixo Z para o caso estático (b) e segunda hiperpolarizabilidade média para o caso estático (c)..... | 47 |
| <b>Figura 19:</b> $\beta HRS$ dinâmico e estático.....   | 48 |
| <b>Figura 20:</b> Relação estática e dinâmica do ( $\omega = 0.428$ a.u) $\beta HRS$ entre os compostos 4MP3P e 4NP3P.....   | 49 |
| <b>Figura 21:</b> Composto 4MP3P. (a) superfície $d_{normal}$ com a visualização das ligações de hidrogênio C-H...O e (b) Shape Index indicando as regiões com as interação do tipo C-H... $\pi$ e $\pi$ ... $\pi$ .....         | 59 |
| <b>Figura 22:</b> Composto 4NP3P. (a) superfície $d_{normal}$ com a visualização das ligações de hidrogênio C-H...O e (b) Shape Index indicando as regiões com interação do tipo $\pi$ ... $\pi$ .....                           | 60 |
| <b>Figura 23:</b> Fingerprints das chalconas (4MP3P e 4NP3P).....  | 62 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1:</b> Relação entre os índices do vetor polarização e do vetor campo elétrico.  | 25 |
| <b>Tabela 2:</b> Coeficientes $\delta_n$ .   | 29 |
| <b>Tabela 3:</b> Tabela de polaridade de alguns solventes de acordo com a referência (REICHARDT, 2003).                            | 30 |
| <b>Tabela 4:</b> RMSD dos compostos 4MP3P e 4NP3P.   | 37 |
| <b>Tabela 5:</b> GAP de energia dos compostos 4MP3P e 4NP3P.   | 40 |
| <b>Tabela 6:</b> Resultados teóricos dos momentos de dipolo ( $\mu$ ) dos compostos.   | 43 |
| <b>Tabela 6:</b> Resultados teóricos para o caso estático das propriedades elétricas do 4MP3P.                                     | 63 |
| <b>Tabela 7:</b> Resultados teóricos para o caso estático das propriedades elétricas do 4NP3P.                                     | 63 |
| <b>Tabela 8:</b> Resultados teóricos para o $\beta_{HRS}$ para o caso estático e para a frequência de 1064,6 nm para os compostos. | 64 |
| <b>Tabela 9:</b> Tabela (A,B e C) de Torções dos compostos 4MP3P e 4NP3P.  | 65 |
| <b>Tabela 10:</b> Tabela de ângulos dos compostos 4MP3P e 4NP3P.   | 66 |

## LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

4MP3P – (E)-1-(4-metilfenil)-3-fenilprop-2-en-1-ona

4NP3P – (E)-1-(4-Nitrofenil)-3-fenilprop-2-en-1-ona

DFT – Teoria do funcional densidade

HF – *Hartree-Fock*

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*

HRS – *Hyper-Rayleigh*

LUMO – *Unoccupied Molecular Orbital*

MPE – Mapa de Potencial Eletrostático

ONL – Óptica Não Linear

PCM – *Polarizable Continuum Model*

RMSD – Desvio Médio Quadrático

# SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| LISTA DE FIGURAS .....                             | 9  |
| LISTA DE TABELAS .....                             | 10 |
| LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS .....                | 11 |
| INTRODUÇÃO .....                                   | 13 |
| FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....                         | 15 |
| 1 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT) .....     | 16 |
| 1.1 FUNCIONAL B3LYP .....                          | 17 |
| 1.2 FUNCIONAL CAM-B3LYP .....                      | 18 |
| 1.3 FUNÇÕES DE BASE .....                          | 19 |
| 1.4 APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK .....              | 20 |
| 2 ÓPTICA NÃO LINEAR.....                           | 20 |
| 3 SOLVENTES .....                                  | 30 |
| 4 PCM (Polarizable Continuum Model).....           | 31 |
| 5 ORBITAIS DE FRONTEIRA .....                      | 35 |
| RESULTADOS .....                                   | 36 |
| 6 CHALCONAS .....                                  | 36 |
| 7 OVERLAY .....                                    | 37 |
| 8 HOMO-LUMO .....                                  | 40 |
| 9 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE ÓPTICA NÃO LINEAR..... | 42 |
| 10 APÊNDICES.....                                  | 57 |
| A1. SUPERFÍCIE DE HIRSHFELD (TEORIA).....          | 57 |
| A2. SUPERFÍCIE DE HIRSHFELD (RESULTADOS).....      | 58 |
| A3. FINGERPRINT .....                              | 61 |

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, pesquisas voltadas para a área de aplicação em óptica não linear (ONL), usando compostos orgânicos, têm aumentado significativamente (TIMURDOGAN *et al.*, 2017). Esse fator se deve a fácil manipulação desses compostos, permitindo assim o controle das suas propriedades de ONL (CASTRO *et al.*, 2016). Estudos de ONL contribuem, de maneira significativa, para o desenvolvimento de diversas áreas; dentre elas está a fotônica, por exemplo, que usa a luz para executar ações de transmissão de informações como telecomunicações, tecnologia para displays e computação óptica (LU *et al.*, 2017)(SALVI *et al.*, 2017)(MOHAMMAD-ALI MIRI, 2019). Outras áreas de aplicação também podem ser citadas como a espectroscopia, que estuda a luz e o seu comportamento através de suas componentes no meio de inserção (ZHAO; HAN; HUI, 2017) e as chaves ópticas, dispositivos que dão acesso a um sinal de controle que opera em um circuito sem nenhum tipo de contato (CASTRO *et al.*, 2016). As chaves ópticas, consistem em sistemas compostos por um emissor e um receptor de sinais que são separados por uma região em que se possa ser introduzir algum material capaz de interromper esta conexão. Quando um material interrompe o feixe de luz que liga esses dois dispositivos alguma ação mecânica é acionada, como a abertura de um portão ou a porta de um armário (LUO *et al.*, 2018).

A necessidade de formação de dispositivos fotônicos abrange diversos tipos de pesquisas, como foi citado anteriormente. Neste trabalho o foco é o estudo via solventes. A absorção de dois fótons é uma aplicação via solvente e se dá por meio da absorção simultânea de dois fótons (HYBRIDS *et al.*, 2019). O processo ocorre mediante uma excitação molecular em que a absorção de um fóton transfere o elétron para um estado virtual, a partir desse feito se tem outra absorção simultânea de um segundo fóton que leva o elétron para um estado final. Essa absorção do segundo fóton só ocorre caso um tempo de vida deste estado seja contemplado o que faz com que a intensidade do campo inserido seja suficientemente alta para tal feito (PHYS; MALOUF; HENDERSON-SAPIR, 2019).

Dentre as aplicações técnicas desse estudo tem-se: a microscopia de fluorescência multifotônica que é uma detecção da fluorescência emitida em profundidade através de uma excitação molecular; a fotopolimerização de dois fótons que permite a fabricação de estruturas submicrométricas tridimensionais; bem como

o armazenamento de dados ópticos, que possibilita armazenar e compactar grandes quantidades de informações, e a terapia fotodinâmica de dois fótons que se trata de uma modalidade de tratamento do câncer baseada na interação da luz com um agente fotossensibilizador (VIVAS et al., 2011) (DE et al., 2013) (SINGH; STOICHEFF, 1970).

O objetivo do presente trabalho é estudar propriedades elétricas de ONL de dois compostos por meio de uma a simulação em meio solvente. Escolheu-se para estudo a classe de chalconas, que são compostos orgânicos com estruturas  $\pi$ -conjugadas que tem em sua estrutura molecular dois anéis aromáticos unidos. As moléculas orgânicas que são compostas por estruturas  $\pi$ -conjugadas possuem dois grupos que denominamos: grupo aceitador de elétrons e grupo doador de elétrons. Essas moléculas são de grande interesse para estudos de ONL (HYBRIDS et al., 2019), pois compõem um sistema formado por ligações simples e duplas alternantes, fator esse que aumenta a estabilidade da molécula devido a uma deslocalização de elétrons alternantes (BARREIROS et al., 2016). Moléculas com esse formato estrutural apropriam-se de propriedades específicas, de modo que uma flexibilidade é dada pela modificação da distribuição eletrônica do composto, levando-o a ter propriedades diversas a cada novo substituinte que é adicionado ou substituído (BAG et al., 2013).

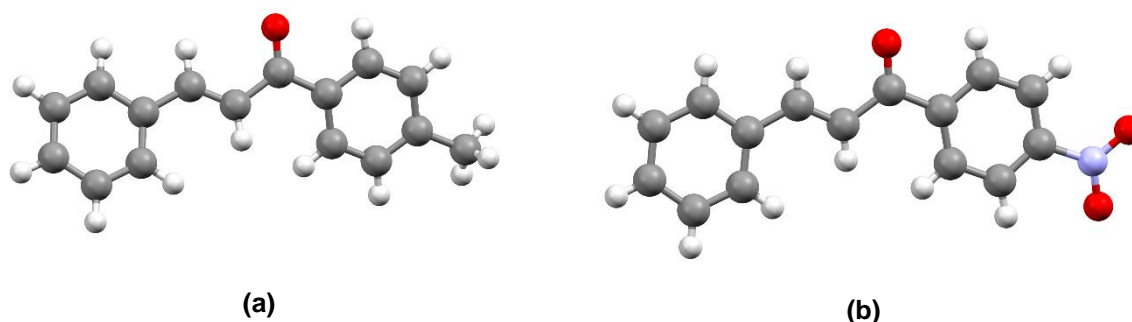
A combinação entre a alta não linearidade característica de compostos orgânicos e a versatilidade de suas rotas sintéticas induz moléculas que apresentam uma alta não linearidade, esse advento faz com que se aumente os efeitos ópticos não lineares, otimizando, assim, as propriedades dos compostos (JOHANSSON; SCHMÜSER; CASTNER, 2018) (MOHAMMAD-ALI MIRI, 2019).

Dessa maneira, utilizou-se nessa pesquisa duas chalconas com grupos substituintes diferentes para calcular propriedades ONL e, dentro deste contexto, foi feito um estudo das propriedades ONL em meio solvente, por meio do método *Polarizable Continuum Model* (PCM). O método PCM simula o efeito que um determinado solvente provoca em uma molécula, quando se tem a aplicação de um campo elétrico incidente sobre o determinado sistema (LIMA, 2016). Esse efeito pode ser do tipo linear ou do tipo não linear e o que determina tal feito é a intensidade do campo elétrico incidente (MATERIALS, 2009).

Estudou-se as propriedades elétricas, momento de dipolo total, polarizabilidade linear, primeira hiperpolarizabilidade e a segunda hiperpolarizabilidade, assim como a análise de ângulos, ângulos diedrais (torção) e orbitais de fronteira (HOMO-LUMO).

Toda a simulação do comportamento desses compostos foi estudada em 19 meios solventes e em fase gás. As chalconas estudadas foram: (E)-1-(4-metilfenil)-3-fenilprop-2-en-1-ona (4MP3P) e (E)-1-(4-Nitrofenil)-3-fenilprop-2-en-1-ona (4NP3P), com fórmulas moleculares  $C_{16}H_{14}O$  e  $C_{15}H_{11}O_3$ , respectivamente (ver Figura 1).

**Figura 1:** Estrutura dos compostos: 4MP3P (a) e 4NP3P (b).



Os dados estruturais e cristalográficos foram retirados dos seguintes trabalhos: (JING, 2009) e (TODA; TANAKA; KATO, 1998). Os compostos utilizados, diferenciam-se apenas em dois grupos substituintes: 4MP3P ( $CH_3$ ) e 4NP3P ( $NO_2$ ). As propriedades geométricas e também as elétricas foram calculadas com o auxílio da teoria do funcional da densidade (DFT), com uso do funcional B3LYP para a otimização molecular e o funcional CAM-B3LYP, para o cálculo de propriedades ONL, ambos na função base 6-311+G(d). Outros cálculos também foram realizados, os orbitais de fronteira HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). Em conformidade com o objetivo proposto por este trabalho, encontra-se em anexo uma análise da superfície de *Hirshfeld* que diz respeito as interações que ocorrem nos cristais dos compostos 4MP3P e 4NP3P.

A dissertação está distribuída na seguinte ordem: introdução, fundamentação teórica, resultados com a análise dos parâmetros elétricos e geométricos, incluso as ferramentas utilizadas, conclusão e apêndices com uma análise sobre a superfície de *Hirshfeld*, fingerprint, bem como tabelas para conferência de dados utilizados no trabalho.

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A óptica não linear estuda a interação da luz com a matéria. Com o intuito de estudar as propriedades advindas dessa interação, utilizaram-se alguns métodos

teóricos aplicados a uma simulação do comportamento dos dois compostos determinados (4MP3P e 4NP3P) em meio solvente. Para uma melhor compreensão acerca desses métodos, apresenta-se nessa seção os fundamentos teóricos utilizados no presente trabalho.

## 1 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

Em 1964 os fundamentos básicos da DFT foram estabelecidos por meio da publicação de dois teoremas oriundos do trabalho de Hohenberg e Kohn. A DFT é um dos métodos atuais que traz valores significativos de cálculos, em termos de tempo e de velocidade de processamento. Tais características citadas anteriormente, fornece a qualquer pesquisa um custo benefício computacional se tratando de um método eficiente para o estudo teórico da estrutura eletrônica, tal como para a investigação de algumas propriedades físico-químicas de sólidos e moléculas (MEDVEDEV; BUSHMARINOV; SUN, 2017).

Alguns métodos computacionais são criados para se obter informações de um sistema molecular a partir da equação de Schrödinger. A teoria do funcional densidade se mostra eficiente, pois é capaz de estudar sistemas complexos baseado no conceito de densidade eletrônica. Como cálculos de funções de onda têm alto custo computacional para sistemas com inúmeras partículas, recorre-se aos métodos baseados em aproximações, pois quando se aumenta o número de partículas de um sistema, aumenta-se, também, o número das variáveis da função de onda e dos termos da equação de Schrödinger, tornando cada vez mais complexa a sua resolução.

A DFT leva em consideração os elétrons da camada de valência, havendo a associação de funcionais de troca e de correlação. A teoria trata o problema de muitos corpos interagentes em um problema de um corpo só, que se move num potencial efetivo, utilizando a densidade eletrônica como variável fundamental. Com a junção de um funcional de troca e correlação eletrônico adequado ao método, é possível obter diversas propriedades do estado fundamental dos sólidos com resultados próximos quando comparados a resultados experimentais (FORTES; RODRIGUES, 2015).

Denominada em algumas literaturas como a reformulação da mecânica quântica, a teoria do funcional densidade torna essa resolução mais eficiente, contribuindo para a compreensão e previsão das propriedades dos átomos, moléculas e sólidos (VIANNA et al, 2004; ORIO et al, 2009).



## 1.1 FUNCIONAL B3LYP

A busca pela melhor compreensão da densidade eletrônica fornece espaço para a chegada de novas ferramentas. Essas ferramentas são conhecidas como funcionais e possibilitam otimizar o processo de aproximações em busca do fator energia do sistema, que é o objetivo de qualquer estudo quântico-mecânico (CANDO, 2018). Um funcional otimiza o conceito de troca e correlação que trata a parte dos elétrons interagentes, e essa parte é a problemática da busca pela energia do sistema onde eu tenho a repulsão do tipo elétron-elétron (MEDVEDEV; BUSHMARINOV; SUN, 2017).

Os primeiros funcionais desenvolvidos foram os funcionais LDAs (Aproximação da densidade local) e os GGAs (Aproximação do gradiente generalizado). Um funcional LDA baseia-se no modelo de gás uniforme e se aplica em sistemas que não possuem uma oscilação da densidade eletrônica e um determinado local a outro (HAIDUKE, 2014). Já um funcional GGA trabalha com a energia em duas partes:

- a parte de troca que representa uma antissimetria na função de onda eletrônica;
- a parte de correlação que apresenta correções sobre o movimento correlacionado dos elétrons interagentes.

Dentre os funcionais GGAs, tem-se alguns mais utilizados em que se pode citar alguns exemplos de funcionais de troca: PW86, desenvolvido por Perdew e Wang e o B88 desenvolvido por Becke. Para o termo de correlação tem-se os seguintes funcionais: LYP, desenvolvido por Lee, Yang e Parr e o PBE desenvolvido por Perdew, Burke e Ernzerhof (PERDEW, 1986). Os funcionais GGAs são mais eficazes que os funcionais LDA, uma vez que reduzem o erro na determinação de energias de ativação. As contribuições dos termos de troca elétron-elétron são mais cruciais para a determinação da energia do sistema que as contribuições dos termos de correlação. Alguns modelos foram desenvolvidos para relacionar o termo de troca com o termo de correlação, o qual é mencionado neste trabalho como termo troca-correlação (CANDO, 2018). Esses modelos de funcionais são conhecidos na literatura como funcionais híbridos. Esses funcionais relacionam o termo de troca de HF que leva em consideração a interação eletrostática entre os elétrons, com os funcionais de troca e correlação GGA que são aproximações para a energia de troca-correlação (YANAI; TEW; HANDY, 2004).

No presente trabalho utilizou-se o funcional híbrido B3LYP, para se obter as propriedades geométricas dos compostos estudados. Foi desenvolvido por Becke, Lee, Yang e Parr, esses que deram origem ao nome desse funcional. O termo 3 da nomenclatura B3LYP significa que este funcional fundamenta-se na inclusão de parâmetros empíricos no ajuste da combinação entre DFT/HF (BECKE, 1993). O funcional B3LYP é popular entre os meios de pesquisas, visto que é eficiente na determinação de uma variedade de propriedades de sistemas distintos e, de acordo com essa eficiência, não apresenta um alto custo computacional (DUARTE, 2001).

## 1.2 FUNCIONAL CAM-B3LYP

Um modelo de funcional híbrido posterior ao funcional B3LYP é o CAM-B3LYP e apresenta correções de atenuação para longas distâncias entre elétrons, que é a redução da interação entre elétrons com uma distância significativa. Esse funcional opera em função de três parâmetros:

- utiliza um termo que regula o termo troca quando a distância tende a zero;
- utiliza um termo que regula o termo de troca quando a distância tende ao infinito;
- utiliza um termo de proporção entre essas distâncias.

Esses parâmetros serão utilizados correções de atenuação para longas distâncias.

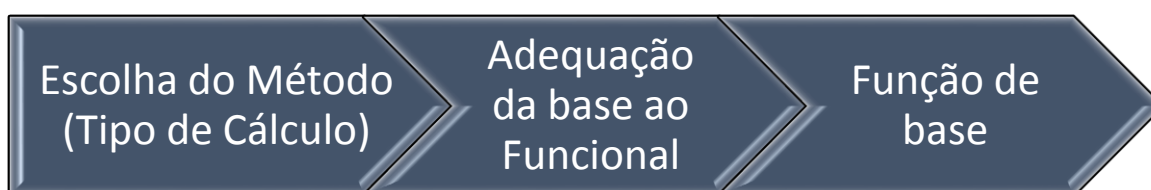
O funcional o CAM-B3LYP opera com o funcional de troca de Becke em conjunto com as correções de correlação LYP e o termo CAM (Coulomb-attenuating method), está relacionado com o método de Coulomb atenuado. Consiste em uma versão melhorada do funcional B3LYP que relaciona a distância intereletrônica com a contribuição de troca (YANA; TEW; HANDY, 2004). O CAM-B3LYP possui um custo computacional maior em relação ao B3LYP, porém apresenta resultados melhores para o cálculo de momento de dipolo e de cargas atômicas. O funcional CAM-B3LYP foi utilizado neste trabalho para o cálculo de propriedades elétricas dos compostos.

### 1.3 FUNÇÕES DE BASE

As funções de base são utilizadas para a expansão de uma função desconhecida, como por exemplo, um orbital atômico (HAIDUKE, 2014). Essas funções são aplicadas aos métodos *ab initio* e são conhecidas pelo seu número elevado de termos que se originam de uma expansão aproximada (SOARES, 2012). Como é impossível utilizar termos infinitos para o cálculo da energia de um sistema, recorre-se a aproximações, essa base acoplada ao uso de um funcional desenvolve essa função (ver Figura 2). Quanto menor a base utilizada, mais simples é a representação do sistema (DUTRA, 2009).

Para a utilização de uma função de base tem-se:

**Figura 2:** SmartArt sobre o processo de uso do funcional.



As funções de base são determinadas por algumas aproximações e são identificadas por:

- Função Tipo Slater: são apropriadas para o cálculo de propriedades física de sistemas atômicos (corrige o problema de convergência nas integrais de dois elétrons);
- Funções Gaussianas: simplificam cálculos computacionais de integrais multicêntricas;
- Função de polarização: melhora a descrição dos orbitais atômicos;
- Funções difusas: boa descrição da densidade eletrônica para grandes distâncias nucleares.

As bases são identificadas com o tipo, número e características das funções utilizadas. Essas características estão associadas aos parâmetros de interesse (HAIDUKE, 2014).

## 1.4 APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK

O método de Hartree é um método ab initio que propõe resolver a equação de Schrödinger para um conjunto de spin-orbitais dados pelo determinante de Slater. O conceito é combinar o princípio variacional para obter a energia do estado fundamental de sistema, partindo de uma função de onda - que é a tentativa que mais se aproxima da solução exata para um valor mínimo de energia. Contudo o método Hartree considera o movimento eletrônico descorrelacionado, o que significa que o movimento de um elétron independe dos outros, com isso os elétrons não são indistinguíveis (HARTREE, 1928).

Surge então o método Hartree-Fock (HF), no qual Fock inclui a ideia de usar uma função de onda antissimétrica, que respeite o princípio da indistinguibilidade; ou seja, ao permutar as coordenadas de duas partículas a função de onda deve mudar o sinal. Esse método tem como objetivo uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons num átomo, molécula ou sólido considerando um determinante de Slater, sendo que, utilizando o método variacional escolhe-se as funções de estado da partícula e dos spins orbitais que irão compor o determinante. Com esse fim, obtém-se a melhor aproximação possível (SZABO; OSTLUND, 1996).

## 2 ÓPTICA NÃO LINEAR

A óptica não linear (ONL) estuda fenômenos ópticos originados pela interação entre a matéria e um campo elétrico incidente de alta intensidade. Tais fenômenos ocorrem devido a interação entre a luz e a matéria alterar propriedades ópticas de determinados materiais, como o índice de refração e o coeficiente de absorção do material, por exemplo (KURTZ; STEWART; DIETER, 1990).

Processos ópticos não lineares só avançaram após o descobrimento do laser por (MAIMAN, 1960) em 1960. Antes só se conheciam efeitos dessa ordem (que utiliza princípios não lineares) via: efeito Pockels e efeito Kerr eletro-óptico (PLUTA; SADLEJ, 2001). Baseado nessa justificativa, apresenta-se nessa seção um estudo detalhado sobre óptica não linear e informações relevantes que compõem todo este trabalho.

A ONL trata dos efeitos que ocorrem devido a interação entre a luz e a matéria. Esses efeitos são denominados como lineares e não lineares em que o material apresenta determinadas propriedades, quando reage a uma intensidade de um campo elétrico aplicado (FORTES; RODRIGUES, 2015). Para campos elétricos aplicados de

baixa intensidade em um determinado material, obtém-se respostas lineares, enquanto que, para campos elétricos intensos a resposta é não linear. Em 1875, observou-se o primeiro efeito não linear, nomeado de efeito Kerr eletro-óptico (BOSTON, 1987). O efeito Kerr eletro-óptico estuda a alteração causada em alguns parâmetros em resposta à um campo elétrico intenso aplicado. Os parâmetros do material que está sob a propagação desse campo e sofrem mudança são: o índice de refração, a absorção e a dispersão de radiação. Esse efeito, em materiais centrossimétricos, opera com a dependência entre uma mudança no índice de refração e a forma quadrática do campo elétrico aplicado (FERGUSON, 2007). A magnitude de tal efeito é calculada utilizando elementos de um tensor de ordem três; considerando que, em materiais centrossimétricos, os efeitos não lineares de segunda ordem são praticamente nulos. Tais efeitos são coeficientes que relacionam os conceitos de polarização da luz e campo elétrico aplicado com a respectiva mudança no índice de refração da propagação da luz no material (HIGO et al., 2018; REVIEW, 1955).

Estudos baseados nesse campo da óptica permaneceram cerca de um século em repouso, em razão da falta de material de estudo que, nesse caso, era a de emissores de alta intensidade luminosa que provocam efeitos não lineares em um determinado material (FACULTY, 2014). Após a criação do laser em 1960, esses estudos foram retomados e as pesquisas do ramo começaram a avançar de forma significativa (FORTES; RODRIGUES, 2015). A radiação que se propaga no material faz com que as ondas eletromagnéticas interajam entre si. Essa interação pode resultar em alguns fenômenos como: troca de momento e energia, geração de novas frequências e harmônicos ópticos (CHEMLA; ZYSS, 1987). Os processos ópticos lineares e não lineares podem ser estudados através da incidência de uma radiação em um determinado material. Devido a interação com a matéria, tem-se a polarização totalmente dependente da intensidade do campo elétrico aplicado (CHAMPAGNE; BISHOP, 2003; MATERIALS, 2009). Essa intensidade determinará se o material apresentará uma resposta linear ou não linear; pois a incidência da radiação, que se propaga, forma dipolos elétricos oscilantes devido ao campo aplicado também ser oscilante.

Inicialmente tem-se componentes sobre polarização. A polarização total é definida como:

$$P = P_L + P_{NL}, \quad (2.1)$$

em que  $P$  representa a polarização total do meio,  $P_L$  a polarização da parte linear e  $P_{NL}$  representa a parte não linear.

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

$$P_L = \varepsilon_0 \alpha E, \quad (2.2)$$

sendo  $\varepsilon_0$  a permissividade elétrica no vácuo e  $\alpha$  o termo que se utiliza para identificar a polarização linear (BOYD, 2008). A polarizabilidade linear é um tensor que relaciona o vetor polarização ( $\vec{P}$ ) com o vetor campo elétrico ( $\vec{E}$ ). Como o vetor  $\vec{P}$  possui três componentes e o vetor  $\vec{E}$  também, o tensor  $\alpha$  será definido por uma matriz (3x3) que resulta em nove componentes:

$$\alpha_{ij} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix}, \quad (2.3)$$

em que x, y e z são índices que indicam direções vetoriais (BOYD, 2008). Os termos como o  $\alpha_{xx}$  relaciona o vetor polarização na direção x com o vetor campo elétrico na direção x que serve como modelo para o restante da combinação de índices.

Um processo que envolve uma simetria relacionada a esses índices foi estudado por Kleymann em 1962 (CHAMPAGNE; BISHOP, 2003). Kleymann chegou à conclusão que a energia é trocada pelos campos absorvidos e não ocorre nenhum tipo de absorção pelo meio nesse processo. Isso permite afirmar que os valores dos tensores estudados não sofrem uma variação mediante a uma troca de índices, reduzindo em número as componentes do mesmo. Exemplo:  $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ .

Com isso tem-se a polarizabilidade linear média, dada por:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3}. \quad (2.4)$$

Para campos elétricos incidentes mais intensos tem-se fenômenos com uma resposta não linear. A primeira hiperpolarizabilidade  $\beta$  e a segunda

hiperpolarizabilidade  $\gamma$  correspondem a esse tipo de resposta (BOYD, 2008). Para a primeira hiperpolarizabilidade tem-se o campo elétrico elevado ao quadrado, logo tem-se a interação do vetor polarização com dois vetores correspondentes ao campo elétrico, isso resulta em uma matriz (3x3x3), em que o tensor  $\beta$  terá 27 componentes:

$$\beta_{ijk} = \begin{vmatrix} \beta_{xxx} & \beta_{xxy} & \beta_{xxz} & \beta_{xyx} & \beta_{xyy} & \beta_{xyz} & \beta_{xzx} & \beta_{xzy} & \beta_{xzz} \\ \beta_{yxx} & \beta_{yxy} & \beta_{yxz} & \beta_{yyx} & \beta_{yyy} & \beta_{yyz} & \beta_{yzx} & \beta_{yzy} & \beta_{yzz} \\ \beta_{zxx} & \beta_{zxy} & \beta_{zxz} & \beta_{zyx} & \beta_{zyy} & \beta_{zyz} & \beta_{zzx} & \beta_{zzy} & \beta_{zzz} \end{vmatrix}. \quad (2.5)$$

Novamente utilizando a definição de Kleymann reduzimos o tensor  $\beta$  a um tensor com 10 componentes  $(\beta_{xxx}, \beta_{xxy}, \beta_{xxz}, \beta_{xyy}, \beta_{xyz}, \beta_{xzz}, \beta_{yyy}, \beta_{yyz}, \beta_{yzz}, \beta_{zzz})$  (KLEINMAN, 1962). A primeira hiperpolarizabilidade  $\beta$  é definida como  $\beta_{tot}$  em que o módulo desse tensor é definido por:

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}. \quad (2.5)$$

O  $\beta_x$  indica o vetor polarização e os vetores campo elétrico, porque são dois, na direção x.

De modo geral, temos:

$$\beta_i = \frac{1}{3} \sum_{j=x,y,z} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}). \quad (2.6)$$

A segunda hiperpolarizabilidade  $\gamma$  é um tensor que possui 81 componentes pois relaciona o vetor polarização com o campo elétrico elevado ao cubo. Utilizando a simetria de Kleymann o tensor se reduz a 15 componentes (KLEINMAN, 1962), situação similar as dos tensores citados acima. A segunda hiperpolarizabilidade é definida por:

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{15} \sum_{ij=x,y,z} (\gamma_{iij} + \gamma_{iji} + \gamma_{ijj}) . \quad (2.7)$$

A ordem dos índices não alteram nenhuma configuração levando em consideração que:  $(\gamma_{iij} = \gamma_{iji} = \gamma_{ijj})$ . Todas as equações foram retiradas das referências (KLEINMAN, 1962)(BOYD, 2008).

Quando o campo elétrico incidente é intenso provoca efeitos não lineares na interação entre o material e o campo elétrico aplicado. O comportamento do campo deixa de ser harmônico e a polarização passa a ser representada por uma série de potência (ARAÚJO, 2012):

$$P_{NL} = \varepsilon_0(\alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots) , \quad (2.8)$$

sendo  $\beta$  e  $\gamma$  tensores caracterizados como primeira e segunda hiperpolarizabilidade, respectivamente e o restante já citado anteriormente. Os tensores de ordem maior são determinantes para a geração do segundo harmônico e caracterizam a relação entre a polarização e o campo elétrico incidente (BOYD, 2008). A componente de um campo elétrico atuando sobre um material pode ser determinada através de:

$$E = E_0 \cos(wt - kx), \quad (2.9)$$

sendo  $E_0$  a amplitude do vetor campo elétrico,  $k$  ( $k = 2\pi/\lambda$ ) é o número de ondas, sendo  $\lambda$  o comprimento de onda do vetor campo elétrico,  $w$  a frequência angular e por último  $x$  e  $t$ , que indicam a dependência temporal e espacial do campo elétrico (BOYD, 2008).

Substituindo a equação 2.9 na série de potência da equação 2.8, obtém-se:

$$P_{NL} = \varepsilon_0 \alpha E_0 \cos(wt - kx) + \varepsilon_0 \beta E_0^2 \cos^2(wt - kx) + \varepsilon_0 \gamma E_0^3 \cos^3(wt - kx) + \dots \quad (2.10)$$

Pode-se reformular a equação 2.7 utilizando identidades trigonométricas  $\cos^2 \theta = \frac{1}{2} \cos 2\theta + \frac{1}{2}$  e  $\cos^3 \theta = \frac{3}{4} \cos \theta + \frac{1}{4} \cos 3\theta$ . Expandindo os termos da equação

(2.11) tem-se a polarização definida por:

$$P = \varepsilon_0 \alpha E_0 \cos(wt - kx) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \beta E_0^2 [1 + \cos(2wt - 2kx)] + \varepsilon_0 \gamma E_0^3 \left[ \frac{3}{4} \cos(wt - kx) + \frac{1}{4} \cos(3wt - 3kx) \right]. \quad (2.11)$$

A expansão da equação 2.11 mostra que uma polarização é capaz de originar fenômenos como a geração de segundo e terceiro harmônico e que ambos são dependentes da radiação incidida. A responsabilidade de tais fenômenos são os



seguintes termos:  $\cos(2\omega t - 2kx)$  e  $\cos(3\omega t - 3kx)$  que dão origem a uma frequência dobrada e uma frequência triplicada (VINCENT; BOUDRIOUA, 2005) (BLOEMBERGEN, 1992).

Alguns materiais são do tipo anisotrópicos ou seja, não possuem as mesmas propriedades em todas as direções, isso diz que o vetor campo elétrico e a polarização não são paralelos em alguns casos (DESIRAJU, 1996). Nesses casos em que a polarização e o campo podem não ser paralelos, a representação da equação 2.8 será dada por:

$$P = \varepsilon_0(\alpha E_J + \beta E_J E_K + \gamma E_J E_K E_L + \dots), \quad (2.12)$$

em que as direções das componentes da polarização e do campo elétrico são apresentadas na tabela Tabela 1.

**Tabela 1:** Relação entre os índices do vetor polarização e do vetor campo elétrico.

| Tensor   | Componente<br>( $P_i$ ) | Componente<br>( $E$ ) | Índice J  | Índice K  | Índice L  |
|----------|-------------------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|
| $\alpha$ | $i(x,y,z)$              | $E_J$                 | $(x,y,z)$ |           |           |
| $\beta$  | $i(x,y,z)$              | $E_J E_K$             | $(x,y,z)$ | $(x,y,z)$ |           |
| $\gamma$ | $i(x,y,z)$              | $E_J E_K E_L$         | $(x,y,z)$ | $(x,y,z)$ | $(x,y,z)$ |

O termo  $P_{NL}$  possui incluso o momento de dipolo  $\vec{\mu}$ . Este parâmetro representa uma distorção ou uma otimização na nuvem eletrônica e independe da intensidade do campo elétrico aplicado (BOYD, 2008). De acordo com o momento de dipolo, a polarização, em nível molecular, pode ser determinada por:

$$P_{NL} = \mu + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l, \quad (2.13)$$

sendo que  $\mu$  representa o momento de dipolo estático da molécula e os outros parâmetros já foram citados anteriormente.

O módulo do momento de dipolo  $\vec{\mu}$  pode ser calculado por meio de suas componentes:

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.14)$$

Em que o termo  $\mu_x$ , corresponde a componente x do vetor momento de dipolo na direção x e os termos  $\mu_y$  e  $\mu_z$  correspondem as componentes y e z do momento de dipolo na direção y e z respectivamente (CHAMPAGNE; BISHOP, 2003).

As propriedades citadas dizem muito a respeito do quanto uma molécula tem aplicabilidade ou não na área de ONL. Mostra-se nessa parte do trabalho um estudo sobre técnicas de cálculo da primeira hiperpolarizabilidade que no caso é o tensor  $\beta$ . Antes de mencionar o modelo utilizado nesta dissertação apresenta-se dois efeitos apresentados antes do mesmo.

Em 1875 era observado o primeiro efeito denominado como efeito eletroóptico, que provoca em um composto mudanças no índice de refração, na absorção e na dispersão em função de uma radiação incidida. Kundt observou o efeito eletroóptico não linear em um cristal de quartzo, que é um cristal idealizado pertencente ao sistema trigonal. Após a observação deste efeito, Pockels o estudou a partir de uma perspectiva física e de outros tipos de materiais também como turmalina, cloreto de potássio e sal de Rochelle (ENGINEERING; OPTICS, 2015). Pockels mostrou que o efeito eletroóptico é intrínseco, ou seja, é uma propriedade de cada material, assim denominou-se um efeito eletroóptico como efeito Pockels.

O efeito Pockels depende de uma polarização não linear de segunda ordem, ou seja, depende do tensor de susceptibilidade de segunda ordem ( $\chi^2$ ) que é um parâmetro macroscópico. Nesta dissertação trabalha-se com tensores que usam parâmetros microscópicos e esse efeito passa a ter uma dependência do tensor  $\beta$  (PERRIN et al., 1989).

A relação entre o tensor susceptibilidade de segunda ordem com o tensor  $\beta$  é dada por:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \frac{\beta_{ijk}}{\epsilon_0 V}, \quad (2.15)$$

em que V representa o volume ocupado pela cela unitária. (RODRIGUES et al., 2017).

O efeito Pockels é um efeito de segunda ordem que ocorre apenas em compostos que não possuem um centro de inversão, ou seja, não centrossimétrico. Neste efeito o índice de refração varia linearmente com um campo elétrico e o mesmo é relacionado com o índice de refração. Ele depende do momento de dipolo e é observado a partir de uma distribuição de carga causada pela presença de um campo elétrico incidente.

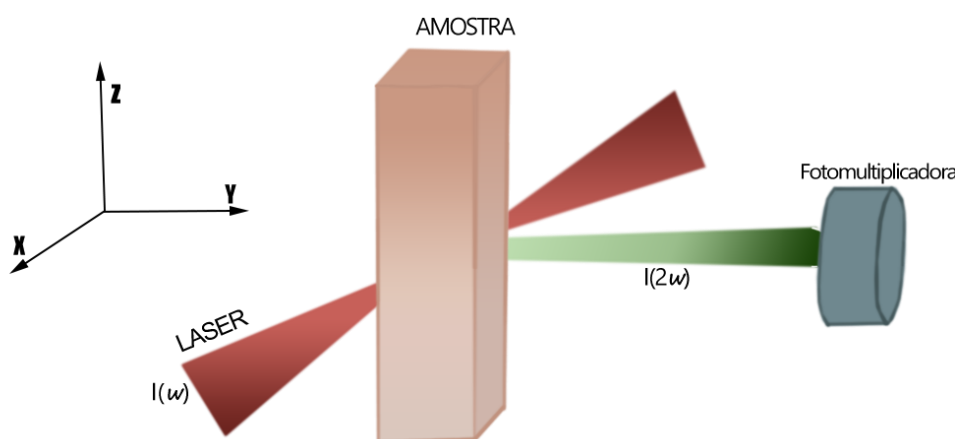
Outro efeito também abordado é o efeito Kerr, que também estuda a alteração causada em alguns parâmetros em resposta à um campo elétrico intenso aplicado. John Kerr observou tal efeito em 1875, o qual opera com a dependência entre uma mudança no índice de refração e a forma quadrática do campo elétrico aplicado (FERGUSON, 2007). Como materiais centrossimétricos não apresentam valores significativos de efeitos de ordem par, com um campo elétrico constante consegue-se induzir um efeito de terceira ordem com um termo de segunda ordem efetivo, que seria um termo manipulado para tal caso (GUBLER; BOSSHARD, 2000). Dentro de um efeito eletroóptico o efeito linear é dominante, já o efeito quadrático possui valores reduzidos. A partir dessa justificativa, o efeito Kerr consegue gerar o segundo harmônico com tensores de ordem quatro. A magnitude de tal efeito é calculada utilizando elementos de um tensor de terceira ordem, sendo que esses são coeficientes que relacionam os conceitos de polarização da luz e os de campo elétrico aplicado com a respectiva mudança no índice de refração da propagação da luz no material (HIGO et al., 2018; REVIEW, 1955).

Um efeito similar a absorção de dois fótons, utilizado nessa dissertação, é o espalhamento de *hyper-rayleigh*. O espalhamento *Hyper-Rayleigh* (HRS) é uma técnica que quantifica a não linearidade de segunda ordem de uma polarização, ou seja, a primeira hiperpolarizabilidade ( $\beta_{\text{HRS}}$ ). Essa técnica baseia-se num espalhamento incoerente (desordenado) que ocorre devido a uma alta amplitude do campo elétrico incidente e depende da isotropia do material que é uma característica do material em apresentar as mesmas propriedades em todas as direções (BERSOHN; YOH-HAN; FRISCH, 1966). O processo acontece na seguinte ordem: material isotrópico – fótons com o dobro de frequência – geração do segundo harmônico. Essa técnica semelha-se à transição do elétron na absorção de dois fótons, em que se tem a transição eletrônica de um estado para outro. O espalhamento HRS ocorre na transição de um estado para outro, o segundo harmônico, nesse caso, é gerado no estado virtual (KODAIRA et al., 1996).

O espalhamento *Hyper-Rayleigh* é dominado pelo tensor de susceptibilidade de

segunda ordem que é relacionado a primeira hiperpolarizabilidade por meio da equação (2.15). No experimento em si, tem-se um conjunto isotrópico de moléculas do soluto dissolvidas aleatoriamente em um solvente (THIERRY VERBIEST, KOEN CLAYS, 2009). Um sinal de segunda ordem é gerado a partir de um espalhamento gerado pela incidência de uma radiação (MORRISON et al., 1996). O feixe de luz se propaga na direção x e é polarizado na direção z, a luz dispersa é coletada na direção y (ver Figura 3).

**Figura 3:** Modelo da detecção de sinal do espalhamento HRS.



O índice (x ou z) indica o estado de polarização da luz com a frequência duplicada. Em laboratório utiliza-se (X, Y e Z) para coordenadas macroscópicas, no presente trabalho foram utilizados os parâmetros i, j e k, para coordenadas moleculares. O sinal HRS é dependente de diferentes componentes de um tensor (RODRIGUEZ; ARAÚJO, 2007). Para um sinal de espalhamento não polarizado, ou seja, com ambas as polarizações detectadas com a mesma sensibilidade, tem-se as médias envolvendo as duas orientações, dadas por:

$$\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = \frac{1}{210} (30\delta_1 + 12(\delta_2 + \delta_3 + \delta_5) + 6(\delta_4 + \delta_6) + 2(\delta_7 + \delta_8 + \delta_{11}) + 4\delta_9 + \delta_{10}), \quad (2.16)$$

$$\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle = \frac{1}{210} (6(\delta_1 - \delta_3 - \delta_5 + \delta_7) + 8\delta_2 + 18\delta_4 + 4\delta_6 - \delta_8 - 2\delta_9 + 3\delta_{10} - \delta_{11}), \quad (2.17)$$

onde os coeficientes  $\delta_n$  são definidos na Tabela 2 (THIERRY VERBIEST, KOEN CLAYS, 2009).

**Tabela 2:** Coeficientes  $\delta_n$

|   |   |  |
|---|---|--|
| $\delta_1 = \sum_i \beta_{iii}^2,$                          | $\delta_2 = \sum_{i,j} \beta_{iii} \beta_{ijj},$                                      | $\delta_3 = \sum_{i,j} \beta_{iii} (\beta_{jij} + \beta_{jji}),$   |
| $\delta_4 = \sum_{i,j} \beta_{ijj}^2,$                      | $\delta_5 = \sum_{i,j} \beta_{ijj} (\beta_{jij} + \beta_{jji}),$                      | $\delta_6 = \sum_{i,j} (\beta_{jij} + \beta_{jji})^2,$             |
| $\delta_7 = \sum_{i,j,k} \beta_{ijj} \beta_{ikk},$          | $\delta_8 = \sum_{i,j,k} (\beta_{jij} + \beta_{jji}) (\beta_{kik} + \beta_{kki}),$    | $\delta_9 = \sum_{i,j,k} \beta_{ijj} (\beta_{kik} + \beta_{kki}),$ |
| $\delta_{10} = \sum_{i,j,k} (\beta_{ijk} + \beta_{ikj})^2,$ | $\delta_{11} = \sum_{i,j,k} (\beta_{ijk} + \beta_{ikj}) (\beta_{jjk} + \beta_{jki}).$ |  |

O tensor HRS pode ser calculado então, por:

$$\langle \beta_{HRS} \rangle = \sqrt{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle}, \quad (2.18)$$

o  $\beta_{HRS}$  é uma componente que relaciona a intensidade de emissão do campo com o coeficiente de segunda ordem e altera a distribuição isotrópica do sistema, devido a flutuações locais que espalham fótons com a frequência dobrada (SILVA et al., 2015). Quando uma molécula interage com um feixe de luz, podemos estudar a intensidade da luz espalhada através de:

$$I_s(2\omega) = \frac{32\pi^2}{c\epsilon_0^2 \lambda^4 r^2} \langle \beta_{HRS}^2 \rangle I^2(\omega), \quad (2.19)$$

com  $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle$  sendo a primeira hiperpolarizabilidade média,  $c$  a velocidade da luz no vácuo ( $3 \cdot 10^8$  m/s),  $r^2$  a distância entre a molécula responsável pelo respectivo espalhamento,  $\lambda^4$  comprimento de onda como já citado anteriormente e  $I^2(\omega)$  intensidade da luz antes do efeito de espalhamento (THIERRY VERBIEST, KOEN CLAYS, 2009).

A vantagem de trabalhar com essa técnica de espalhamento é que a técnica não depende do conhecimento do momento de dipolo, nem do tensor de ordem quatro. A técnica também realiza-se com eficiência na aplicação em moléculas dipolares, octopolares e iônicas. Moléculas octopolares são do tipo *push-pulls*, que possuem regiões doadoras e aceitadoras que é o caso dos dois compostos deste trabalho (JANSSEN et al., 1999; RODRIGUEZ; ARAÚJO, 2007).

### 3 SOLVENTES

Os solventes orgânicos pertencem a uma classe de compostos líquidos e voláteis e têm a função de solubilizar, extrair, tratar ou/e viabilizar uma reação química entre outras funções. Este grupo de compostos é dividido em: solventes polares e apolares (SOLOMONS, 2013). Um solvente polar é aquele que possui um alto valor de momento de dipolo elétrico, conseqüentemente um solvente apolar não possui um valor de momento de dipolo tão expressivo.

Dentre as classes de solventes polares tem-se:

- os solventes polares próticos que são caracterizados pela presença de hidrogênio ligado a elementos eletronegativos, geralmente átomos de O, N, e F (OPTIQUE; COPL, 2001);
- os solventes apróticos caracterizados pela ausência de átomos eletronegativos de modo a ocorrer somente ligações entre átomos de carbono e hidrogênio (SOLOMONS, 2013).

A constante dielétrica  $\epsilon$  do solvente é um bom indicador da habilidade de configurar uma separação de cargas, fato esse que faz com que se tenha um aumento no momento de dipolo e na polarizabilidade de um determinado composto. No presente trabalho define-se o conceito quantitativo de polarizabilidade pela escala de  $E_T^N$  (normalized transition energy) de Dimroth e Reichardt (REICHARDT, 2003). O valor desta energia de transição  $E_T^N$  é baseado na mudança de energia para a banda de absorção solvatocrômica do maior comprimento de onda do corante pyridinium Nphenolate betaine (Tabela 3).

**Tabela 3:** Tabela de polaridade de alguns solventes de acordo com a referência (REICHARDT, 2003).

| Solventes | $E_T^N$ | $\epsilon$ | Tipo    |
|-----------|---------|------------|---------|
| Água      | 1,00    | 78,355     | prótico |

|                          |       |         |          |
|--------------------------|-------|---------|----------|
| Formamida                | 0,775 | 108,940 | prótico  |
| Metanol                  | 0,762 | 32,613  | prótico  |
| Ácido fórmico            | 0,728 | 51,100  | prótico  |
| n-metilformamida mistura | 0,722 | 181,560 | prótico  |
| Etanol                   | 0,654 | 24,852  | prótico  |
| 1-Butanol                | 0,586 | 17,332  | prótico  |
| Acetonitrila             | 0,460 | 35,688  | aprótico |
| Dimetilsulfóxido (DMSO)  | 0,444 | 46,826  | aprótico |
| 2-Metil-2Propanol        | 0,389 | 12,470  | prótico  |
| Acetona                  | 0,355 | 20,493  | aprótico |
| Dicloroetano             | 0,327 | 10,125  | aprótico |
| Diclorometano            | 0,309 | 8,930   | aprótico |
| Clorofórmio              | 0,259 | 4,711   | apolar   |
| Tetraidrofurano          | 0,207 | 7,426   | aprótico |
| CloroBenzeno             | 0,188 | 5,697   | aprótico |
| Tolueno                  | 0,099 | 2,374   | apolar   |
| Heptano                  | 0,012 | 1,911   | apolar   |

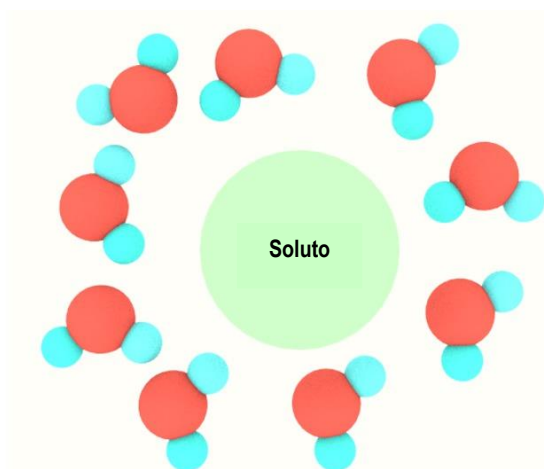
Reações que envolvem separação de carga no  $E_T^N$  avançam mais lentamente em solventes apolares, devido aos pequenos momentos de dipolo e a ausência de ligações de hidrogênio, o que os tornam poucos eficazes no desenvolvimento da separação e da estabilização de cargas quando comparados aos solventes polares (REICHARDT, 2003). No presente trabalho utiliza-se 19 solventes para estudo em que se considera solventes com os valores da constante dielétrica baixas, solventes apolares como é o caso do clorofórmio. Solventes polares então, são aqueles portadores de altas constantes dielétricas e de altos valores para o momento de dipolo (BACKUS *et al.*, 1996). Vale ressaltar que as discussões na sessão de resultados darão ênfase para os seguintes solventes: água, clorofórmio, tetrahidrofurano, metanol e DMSO. Tendo em vista que todos os resultados de parâmetros dos outros solventes se aproximam de algum dos citados, a justificativa é que eles são mais utilizados em laboratórios e em pesquisas experimentais.

#### 4 PCM (Polarizable Continuum Model)

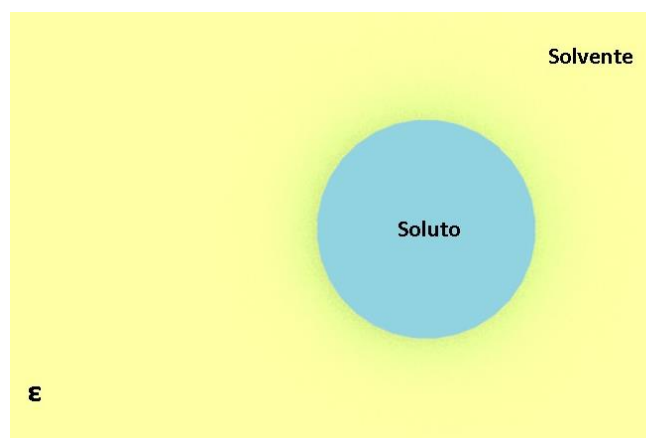
A prática de estudo via efeito de solvente tem movimentado bastante os centros de pesquisa. Métodos que simulam o efeito de solvente são divididos em duas

vertentes: abordagem discreta e abordagem contínua. A abordagem discreta trabalha com a interação explícita entre o soluto e o solvente, a partir de uma simulação do próprio líquido, Figura 4. Diferente da abordagem contínua que trabalha com modelos de cavidade em que há uma exclusão do solvente Figura 5 (LIMA, 2016). No presente trabalho utiliza-se um modelo de abordagem contínua, sendo assim apresenta-se estudos para a melhor compreensão dos mesmos.

**Figura 4:** Moléculas do solvente em torno do soluto, abordagem discreta. Fonte: Elaborada pelo autor.



**Figura 5:** Soluto em meio dielétrico, abordagem contínua. Fonte: Elaborada pelo autor.

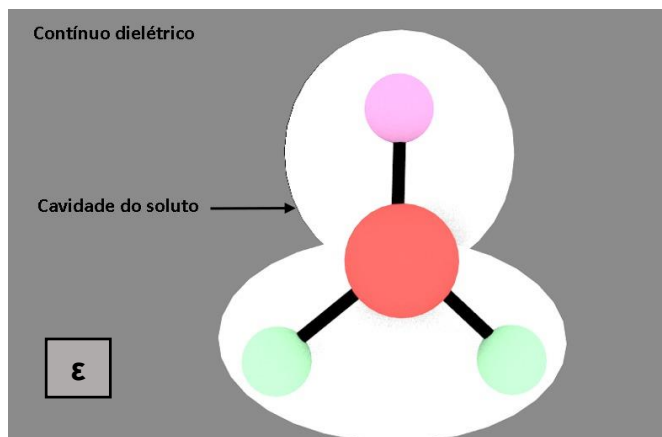


Uma revisão de modelos que trabalham com a abordagem contínua foi feita por Tomassi e Menucci (TOMASI; MENNUCCI; CAMMI, 2005). Eles chegaram a cálculos que permitem simular o efeito do solvente provocado em um soluto, obtendo propriedades de interesse para estudo. Dentre os modelos contínuos, aborda-se neste trabalho o modelo de cavidade molecular, que será descrito posteriormente.

Todos os modelos que utilizam o método contínuo trabalham com uma cavidade que envolve o soluto e o separa do solvente. Essa cavidade é uma região onde não se encontra nenhuma molécula do solvente e o seu formato depende do modelo escolhido para uso (COSSI et al., 1998). Essa cavidade ainda separa a molécula do soluto da região chamada de contínuo (Figura 6) em que na superfície dessa região ocorrerão os efeitos de um campo de reação proposto por Onsager (ONSAGER, 1936). A ideia de campo de reação está ligada ao campo elétrico gerado pelo solvente como reação à distribuição de cargas do soluto.



**Figura 6:** Molécula em uma cavidade. Fonte: Elaborada pelo autor.



A evolução dos modelos contínuos aconteceu devido a essa consideração feita por ONSAGER. Esses modelos tratam o solvente como sendo um dielétrico, e esse dielétrico é caracterizado pelos seus parâmetros microscópicos como a constante dielétrica  $\epsilon$ . A interação soluto-solvente é descrita como interações eletrostáticas em que a resolução desse sistema é dada pela equação de Poisson:

$$\nabla^2 \phi(r) = - \frac{4\pi\rho(r)}{\epsilon}, \quad (4.1)$$

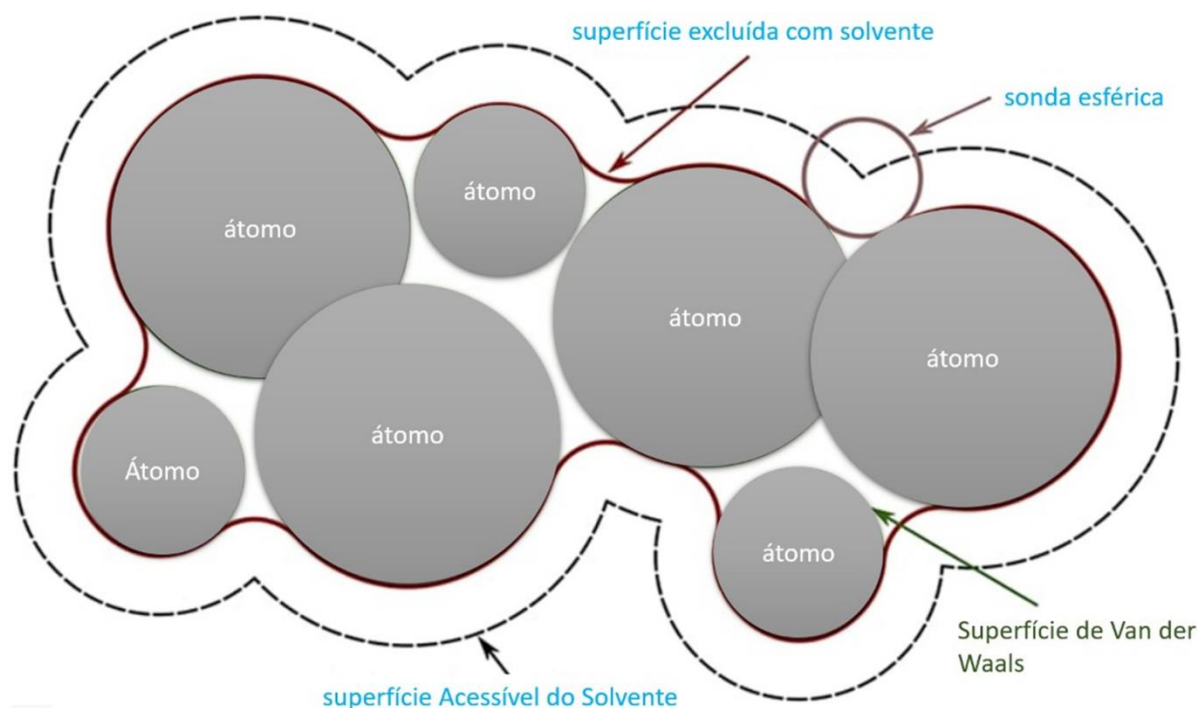
em que  $\rho$  é a distribuição de cargas,  $\phi$  o potencial eletrostático e  $\epsilon$  a constante dielétrica (TOMASI; MENNUCCI; CAMMI, 2005). O PCM se sobressai dentro do modelo de abordagem contínua pois utiliza uma cavidade com o formato do soluto eliminando assim aproximações ruins (RISORGIMENTO et al., 2002).

Nota-se que na Figura 7 que este modelo utiliza o conceito dos modelos de cargas superficiais que permitem o cálculo exato do potencial eletrostático que é utilizado na equação de Poisson. A cavidade, neste modelo, é gerada a partir de uma esfera concêntrica na posição do núcleo de cada átomo e os raios dessas esferas são definidos de acordo com os raios de van de Waals, esferas sólidas utilizadas para representar átomos (RISORGIMENTO *et al.*, 2002). De acordo com um processo real de solvatação (interações fracas entre as moléculas do soluto e as moléculas do solvente), a superfície que fica em contato com o solvente é a superfície de exclusão, de modo que não se tem nenhuma interação eletrostático soluto-solvente. Fato esse que aproxima essa descrição da realidade.

O último fator que é preciso mencionar é a energia necessária para criar a cavidade, a região de exclusão do solvente que é denominada energia de cavitação (FÍSICA; MOREIRA; FÍSICA, 2014). Existem pontos que favorecem o estudo em relação ao uso do método do contínuo, que no caso deste é o PCM. Assim, tem-se:

- a interação entre o soluto-solvente através de um tratamento meramente quântico;
- e a existência de uma perturbação importunada pelo solvente a longas distâncias.

**Figura 7:** Representação do modelo de cavidade do método PCM. Fonte: Elaborada pelo autor.



A forma da cavidade é um fator determinante nesses processos, porque resultados utilizando o modelo do contínuo são totalmente dependentes do tamanho/formato da mesma. De acordo com valores de propriedades que se aproximam de métodos experimentais, é mais viável utilizar um modelo que adquire o formato do soluto (TOMASI; MENNUCCI; CAMMI, 2005).

A Figura 67 é dividida em algumas partes/funções:

- átomo: tem-se esferas centradas em cada átomo de soluto, fazendo assim um ajuste no tamanho das esferas de acordo com os raios de van der Walls;
- superfície excluída com solvente: superfície que envolve o soluto teoricamente;

- superfície acessível do solvente: superfície que contorna a cavidade formando uma borda com a superfície citada acima;
- sonda esférica: que simula o efeito provocado pelo solvente, varrendo a borda criada pela superfície.

## 5 ORBITAIS DE FRONTEIRA

A compreensão sobre os processos que envolvem as interações das ligações químicas é fundamental para a caracterização racional dos diferentes mecanismos de reação, representando um desafio atual. O entendimento desses processos depende de uma melhor compreensão sobre a natureza das ligações químicas, tendo como fundamento os trabalhos iniciais de Linus Pauling (VARGAS et al., 2017).

Adentrando-se à teoria de Lewis, tem-se uma base como um doador do par-elétron, bem como um ácido como um aceitador do par-elétron. E englobando-se a definição de Brønsted-Lowry, o H<sup>+</sup> aceita um par de elétrons de uma base de Brønsted durante a protonação. Assim, os orbitais de fronteira tornam-se importantes descritores para a análise do comportamento dos orbitais moleculares dos compostos e suas propriedades físicas e química. Pois a interpretação da relação HOMO-LUMO está diretamente ligada à reatividade nos orbitais de fronteira (AIHARA, 1999), permitindo uma análise da densidade eletrônica em cada molécula e a previsão da estereoquímica (campo que estuda a influência do arranjo espacial dos átomos em uma molécula) em diversos compostos. As propriedades ópticas desses compostos têm relação intrínseca com o salto quântico do elétron e seus respectivos gap's de energia. Dessa maneira, a energia de GAP é calculada por meio da diferença de energia entre o LUMO e o HOMO, na qual é possível identificar a estabilidade da estrutura. Assim, ao analisar o valor de energia apresentada na barreira HOMO-LUMO (*Energy Gap*), pode-se relacioná-lo a uma série de propriedades físicas e químicas, tais como: simetria, dureza, brilho, geometria, propriedades ópticas, estabilidade, energia de ionização, afinidade eletrônica, eletronegatividade, eletroafinidade e reatividade.

A fim de verificar a estabilidade da molécula em meio solvente, foram calculados os orbitais de fronteira HOMO, que possui caráter elétron-doador, e o LUMO, que possui caráter elétron-aceitador. Quanto maior for o valor do HOMO maior é sua capacidade de doar elétrons e quanto maior for o valor do LUMO maior é sua

capacidade de receber elétrons (CHEMISTRY *et al.*, 2017). A energia de *GAP* é calculada pela diferença entre o LUMO e o HOMO possibilitando, então, identificar a estabilidade da estrutura, como já citado anteriormente (FREITAS *et al.*, 2017).

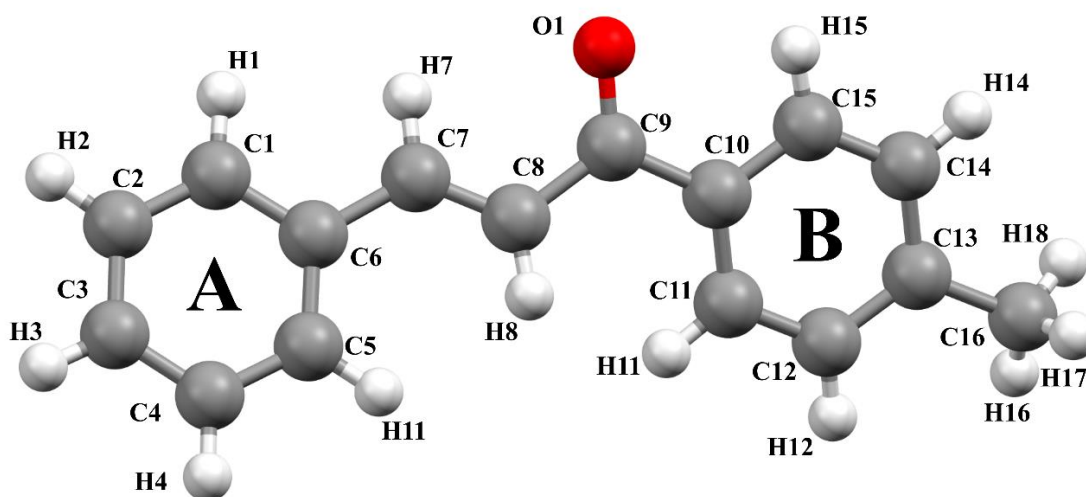
## RESULTADOS

Nesta seção apresentam-se os resultados obtidos de acordo com o objetivo proposto pelo trabalho. Encontram-se nessa parte as discussões que envolvem as propriedades geométricas e elétricas dos compostos 4MP3P e 4NP3P, tais como: orbitais HOMO e LUMO, momento de dipolo, polarizabilidade linear e primeira e segunda hiperpolarizabilidade.

## 6 CHALCONAS

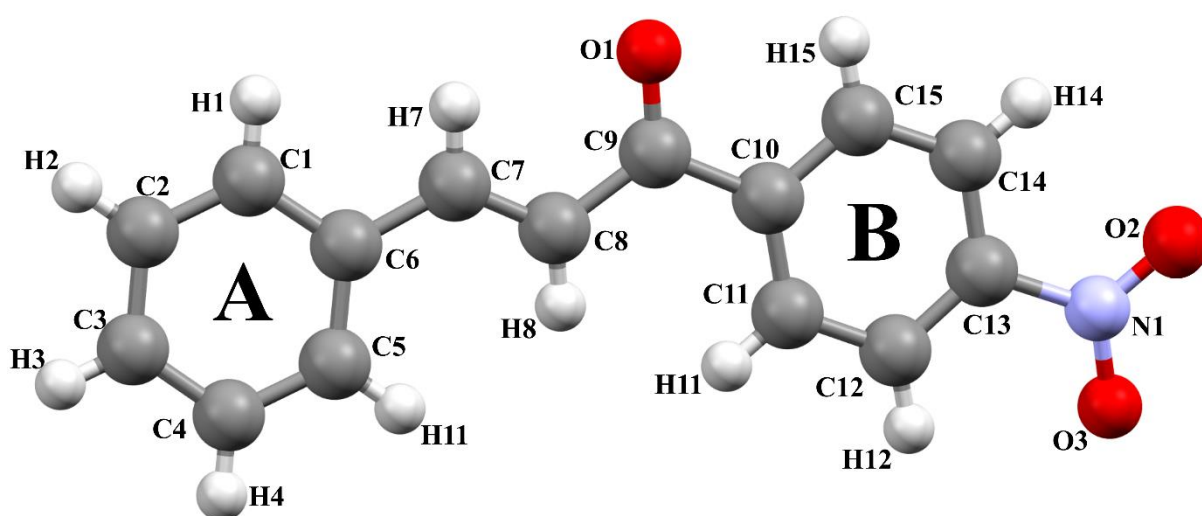
O composto 4MP3P (Figura 8) de fórmula molecular  $C_{16}H_{14}O$ , foi cristalizado no grupo espacial  $C2/c$ , que corresponde ao sistema monoclínico. Os elementos de simetria no grupo espacial indicam as seguintes relações:  $C$  que simboliza a molécula na face centrada  $c$ ,  $2$  simboliza o eixo de rotação de ordem  $2$ ,  $/c$  no plano deslizante axial. O sistema monoclínico é caracterizado pelas seguintes relações axiais: eixos ( $a \neq b \neq c$ ) e ângulos ( $\alpha = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$ ) (RICHARD; TILLEY, 2014). Os parâmetros de rede são:  $a = 14,976 (4) \text{ \AA}$ ;  $b = 9,843 (3) \text{ \AA}$ ;  $c = 17,561 (3) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 105.83 (2)^\circ$ ;  $\gamma = 90^\circ$ ;  $V = 2.490 (1) \text{ \AA}^3$  que é o volume ocupado pela cela unitária e  $Z = 8$  que representa número de moléculas na cela unitária. Os dados de refinamento são:  $R = 0,042$ ;  $R_w = 0,054$  e  $\text{Goodness-of-fit} = 2,83$  (TODA; TANAKA; KATO, 1998).

Figura 8: Estrutura molecular do composto 4MP3P



O composto 4NP3P (Figura 9) de fórmula molecular  $C_{15}H_{11}O_3$ , foi cristalizado no grupo espacial  $P2_1/c$ , que também corresponde ao sistema monoclinico. Os elementos de simetria no grupo espacial indicam as seguintes relações: P simboliza um retículo primitivo,  $2_1$  um eixo de inversão (rototranslação) e  $/c$  que é um plano deslizante axial. Tem como parâmetros de rede  $a = 6.2139 (10) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.159 (2) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.450 (3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 92.106 (3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1180.8 (3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ . Os dados de refinamento são:  $R = 0.037$ ,  $R_w = 0.097$  e Goodness-of-fit = 1.00 (JING, 2009).

**Figura 9:** Estrutura molecular do composto 4NP3P



O estudo a ser apresentado foi realizado com os dois compostos, da classe de chalconas e que se diferenciam apenas em dois grupos substituintes:  $CH_3$  e  $NO_2$ .

## 7 OVERLAY

O efeito de diferentes solventes, na geometria molecular dos compostos em estudo, foi calculado usando o formalismo PCM calculado via DFT (B3LYP/6-311+G(d)) em fase gás e em dezenove solventes. Na Tabela 4 estão as medidas do desvio médio quadrático (RMSD) do 4MP3P e do 4NP3P obtidas entre os parâmetros cristalográficos e o solvente água.

**Tabela 4:** RMSD dos compostos 4MP3P e 4NP3P.

| Solvente | Constante Dielétrica ( $\epsilon$ ) | RMSD 4MP3P | RMSD 4NP3P |
|----------|-------------------------------------|------------|------------|
| Gás      | 1                                   | 0,156      | 0,217      |

|                             |        |       |       |
|-----------------------------|--------|-------|-------|
| Argônio                     | 1,43   | 0,157 | 0,095 |
| Heptano                     | 1,91   | 0,158 | 0,285 |
| Tolueno                     | 2,37   | 0,159 | 0,288 |
| Clorofórmio                 | 4,71   | 0,162 | 0,292 |
| CloroBenzeno                | 5,69   | 0,162 | 0,292 |
| Tetraidrofurano             | 7,43   | 0,163 | 0,293 |
| Diclorometano               | 8,93   | 0,164 | 0,293 |
| Dicloroetano                | 10,13  | 0,164 | 0,294 |
| 2-Metil-2Propanol           | 12,47  | 0,164 | 0,294 |
| 1-Butanol                   | 17,33  | 0,165 | 0,295 |
| Acetona                     | 20,49  | 0,165 | 0,295 |
| Etanol                      | 24,85  | 0,166 | 0,295 |
| Metanol                     | 32,61  | 0,166 | 0,295 |
| Acetonitrila                | 35,69  | 0,166 | 0,295 |
| DMSO                        | 46,7   | 0,166 | 0,295 |
| Ácido fórmico               | 51,1   | 0,166 | 0,295 |
| Água                        | 78,36  | 0,167 | 0,295 |
| Formamida                   | 108,94 | 0,167 | 0,295 |
| n-metilformamida<br>mistura | 181,56 | 0,167 | 0,295 |

As figuras, a seguir, mostram o *overlay* entre os parâmetros geométricos iniciais (raio-x) e o solvente água em ambos os compostos:

Figura 10: Overlay do composto 4MP3P.

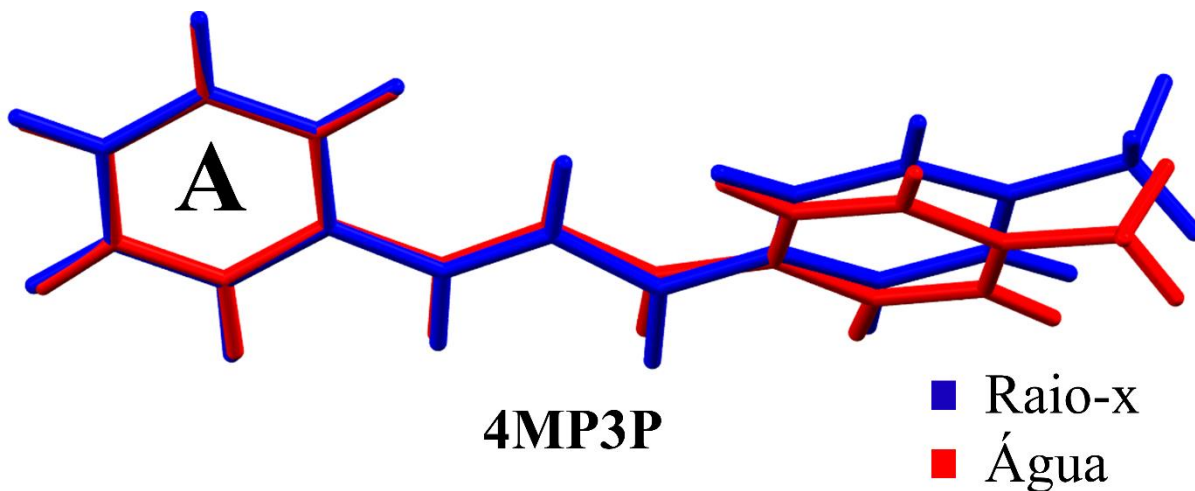
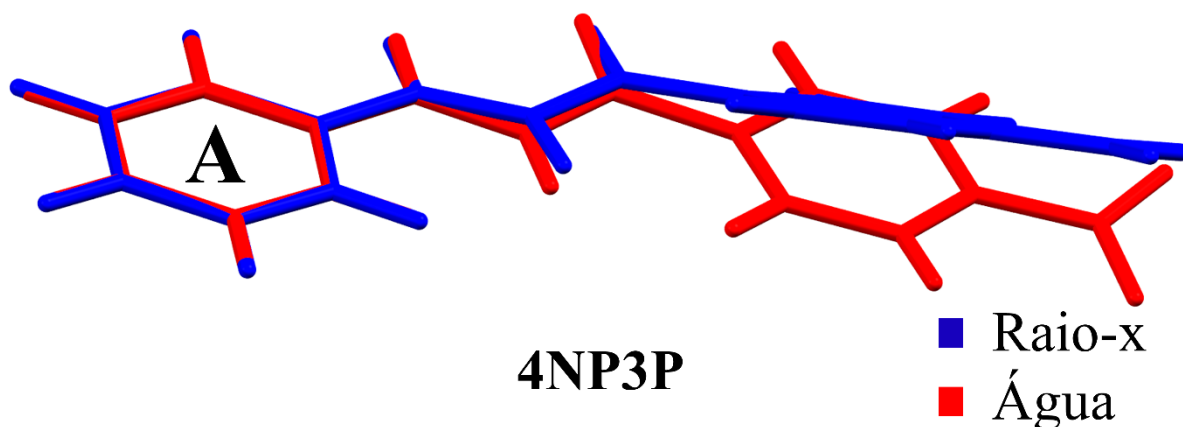


Figura 11: Overlay do composto 4NP3P.



Em ambos os compostos, os maiores valores do RMSD se deram para os solventes com os valores maiores de constante dielétrica: água, formamida e n-metilformamida mistura. Utilizou-se o solvente água para estudar a distorção em ambos compostos, justifica-se pelo fato da água ser mais utilizada em laboratórios.

Para o composto 4MP3P, o RMSD no solvente água foi de 0,167. Para o clorofórmio, que é um solvente apolar o RMSD no 4MP3P foi de 0,162. Para o composto 4NP3P o RMSD foi de 0,295 no solvente água e 0,292 no solvente clorofórmio. Para analisar o valor fez-se o cálculo de cada carga do anel que estava sofrendo uma distorção. O composto 4MP3P no solvente água tem uma carga de -0,4547e e no solvente clorofórmio -0,4321e o que justifica uma distorção maior. No composto 4NP3P os valores são -0,2628e no solvente água e -0,4796e no solvente

clorofórmio, porém, o grupo NO<sub>2</sub> é muito mais receptor que o grupo CH<sub>3</sub> o que justifica um deslocamento de carga maior.

## 8 HOMO-LUMO

As figuras 12 e 13 apresentam os orbitais de fronteira do 4MP3P e 4NP3P. Para o 4MP3P, utilizou-se resultados obtidos com o solvente água e o *gap* de energia apresentado foi de 6,489 eV. No 4NP3P, utilizaram-se os resultados obtidos também com o solvente água e o *gap* obtido foi de 5,815 eV. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5 e foram baseados no fator de que quanto menor o *gap* de energia, melhor são as propriedades não lineares apresentadas pelos compostos (BASEIA *et al.*, 2017). Os compostos 4MPEP e 4NP3P apresentam ligações do tipo  $\pi$ , tanto para o HOMO, quanto para o LUMO.

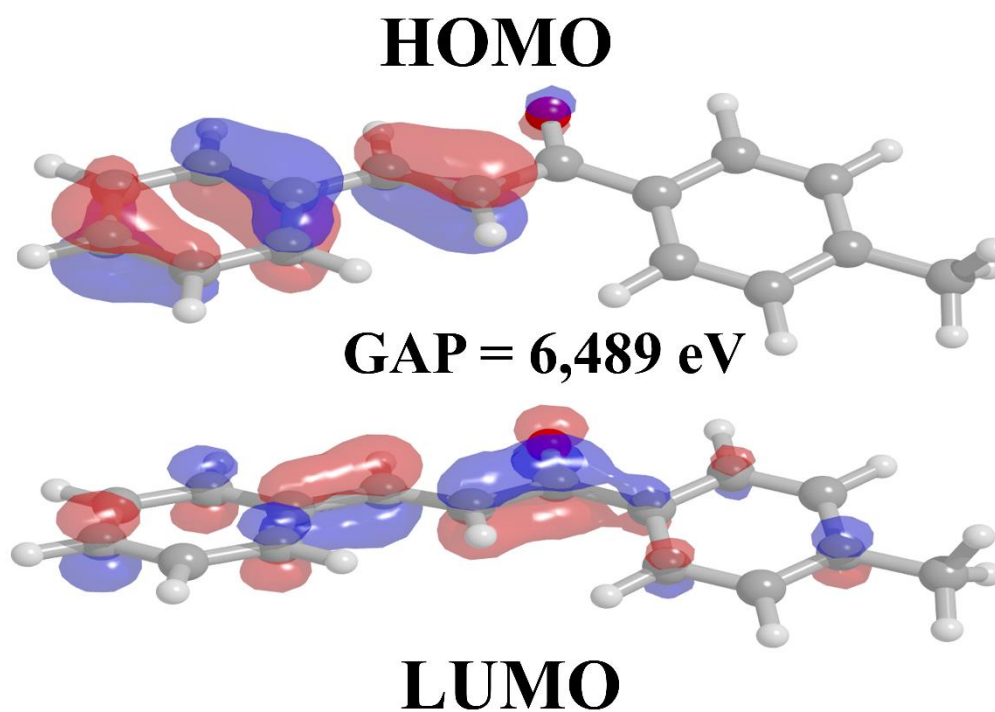
**Tabela 5:** GAP de energia dos compostos 4MP3P e 4NP3P.

| <b>Solvente</b>   | <b>Constante Dielétrica (<math>\epsilon</math>)</b> | <b>Gap (eV) 4MP3P</b> | <b>Gap (eV) 4NP3P</b> |
|-------------------|---|-----------------------|-----------------------|
| Gás               | 1   | 6,636                 | 6,094                 |
| Argônio           | 1,43  | 6,608                 | 5,978                 |
| Heptano           | 1,91  | 6,587                 | 5,980                 |
| Tolueno           | 2,37  | 6,574                 | 5,951                 |
| Clorofórmio       | 4,71  | 6,537                 | 5,886                 |
| CloroBenzeno      | 5,69  | 6,529                 | 5,873                 |
| Tetraidrofurano   | 7,43  | 6,520                 | 5,859                 |
| Diclorometano     | 8,93  | 6,514                 | 5,851                 |
| Dicloroetano      | 10,13   | 6,511                 | 5,846                 |
| 2-Metil-2Propanol | 12,47   | 6,507                 | 5,840                 |
| 1-Butanol         | 17,33   | 6,500                 | 5,832                 |
| Acetona           | 20,49   | 6,499                 | 5,829                 |
| Etanol            | 24,85   | 6,496                 | 5,825                 |
| Metanol           | 32,61   | 6,494                 | 5,822                 |
| Acetonitrila      | 35,69   | 6,493                 | 5,821                 |

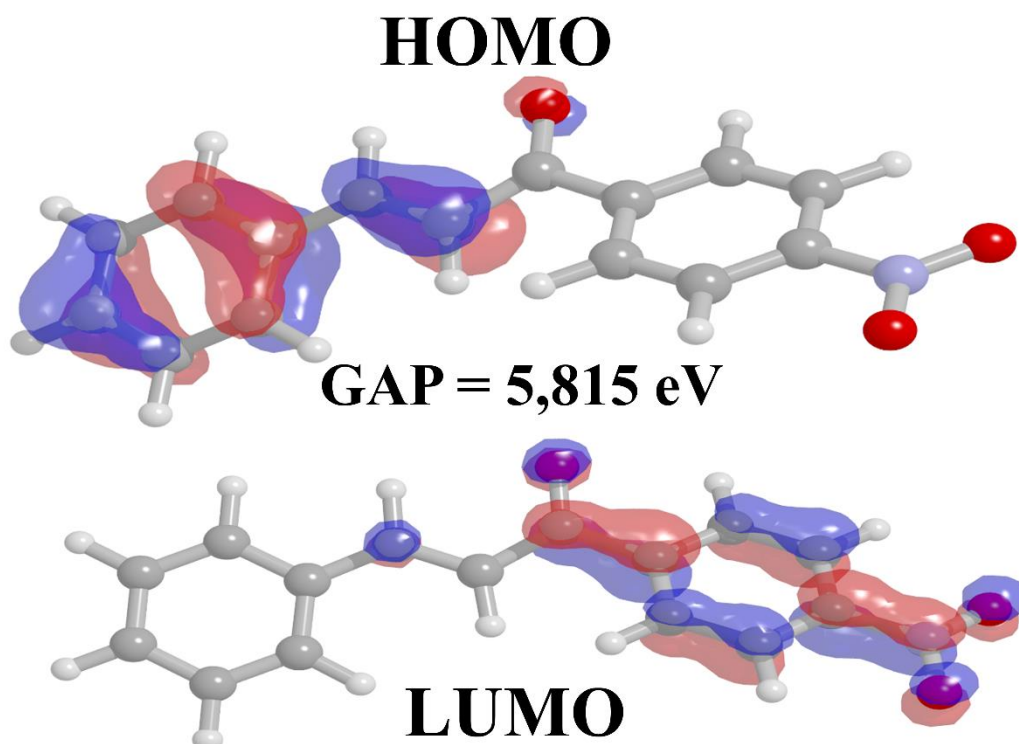


|                             |        |       |       |
|-----------------------------|--------|-------|-------|
| DMSO                        | 46,7   | 6,491 | 5,819 |
| Ácido fórmico               | 51,1   | 6,491 | 5,818 |
| Água                        | 78,36  | 6,489 | 5,815 |
| Formamida                   | 108,94 | 6,488 | 5,814 |
| n-metilformamida<br>mistura | 181,56 | 6,486 | 5,813 |

Figura 12: Orbitais de fronteira do composto 4MP3P.



**Figura 13:** Orbitais de fronteira do composto **4NP3P**.

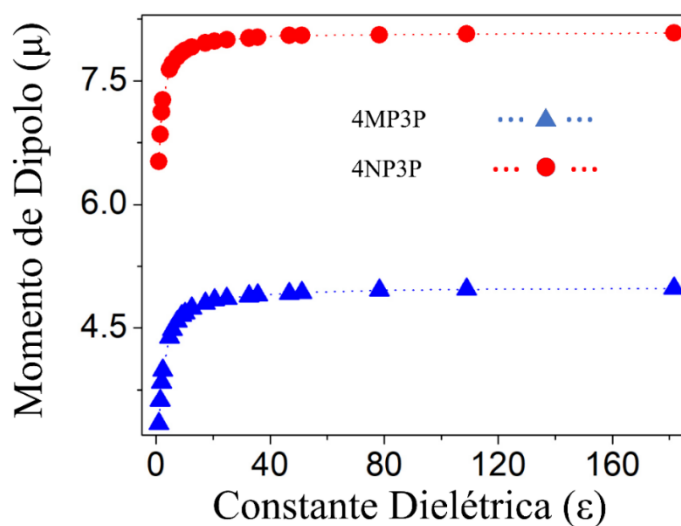


As figuras foram obtidas com o programa *ArgusLab*, com o auxílio do programa *ChemCraft*.

## 9 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE ÓPTICA NÃO LINEAR

A Tabela 6 mostra os resultados dos cálculos teóricos via DFT com o conjunto de funções de base 6-311+G(d) do momento dipolar ( $\mu$ ) em *Debye* (D) para os dois compostos em estudo em fase gás e em meios solventes.

**Figura 14:** Gráfico do Dipolo de momento em função da constante dielétrica.



A investigação dos momentos de dipolo dos dois compostos em estudo revela que conforme o valor de  $\epsilon$  aumenta o valor do  $\mu$  também aumenta, porém com o aumento do valor de  $\epsilon$  ( $\epsilon > 17,33$ ) o valor de  $\mu$  adquire uma certa estabilidade, pois o mesmo fica aproximadamente constante e isso vale para ambos os compostos (Figura 14).

**Tabela 6:** Resultados teóricos dos momentos de dipolo ( $\mu$ ) dos compostos.

| <b>Solventes</b>                | <b>Constante Dielétrica<br/><math>\epsilon</math></b> | <b><math>\mu</math> (D)<br/>(4MP3P)</b> | <b><math>\mu</math> (D)<br/>(4NP3P)</b> |
|---------------------------------|---|---|---|
| <b>Gás</b>                      | 1   | 3,34                                    | 6,52                                    |
| <b>Argônio</b>                  | 1,43  | 3,62                                    | 6,85                                    |
| <b>Heptano</b>                  | 1,91  | 3,84                                    | 7,12                                    |
| <b>Tolueno</b>                  | 2,37  | 3,99                                    | 7,27                                    |
| <b>Clorofórmio</b>              | 4,71  | 4,39                                    | 7,64                                    |
| <b>CloroBenzeno</b>             | 5,69  | 4,48                                    | 7,71                                    |
| <b>Tetraidrofurano</b>          | 7,43  | 4,58                                    | 7,79                                    |
| <b>Diclorometano</b>            | 8,93  | 4,65                                    | 7,84                                    |
| <b>Dichloroetano</b>            | 10,13   | 4,68                                    | 7,87                                    |
| <b>2-Metil-2Propanol</b>        | 12,47   | 4,74                                    | 7,91                                    |
| <b>1-Butanol</b>                | 17,33   | 4,80                                    | 7,96                                    |
| <b>Acetona</b>                  | 20,49   | 4,84                                    | 7,98                                    |
| <b>Etanol</b>                   | 24,85   | 4,86                                    | 8,00                                    |
| <b>Metanol</b>                  | 32,61   | 4,89                                    | 8,02                                    |
| <b>Acetonitrila</b>             | 35,69   | 4,90                                    | 8,03                                    |
| <b>DMSO</b>                     | 46,7  | 4,92                                    | 8,05                                    |
| <b>Ácido fórmico</b>            | 51,1  | 4,93                                    | 8,05                                    |
| <b>Água</b>                     | 78,36   | 4,96                                    | 8,06                                    |
| <b>Formamida</b>                | 108,94  | 4,97                                    | 8,07                                    |
| <b>n-metilformamida mistura</b> | 181,56  | 4,98                                    | 8,08                                    |

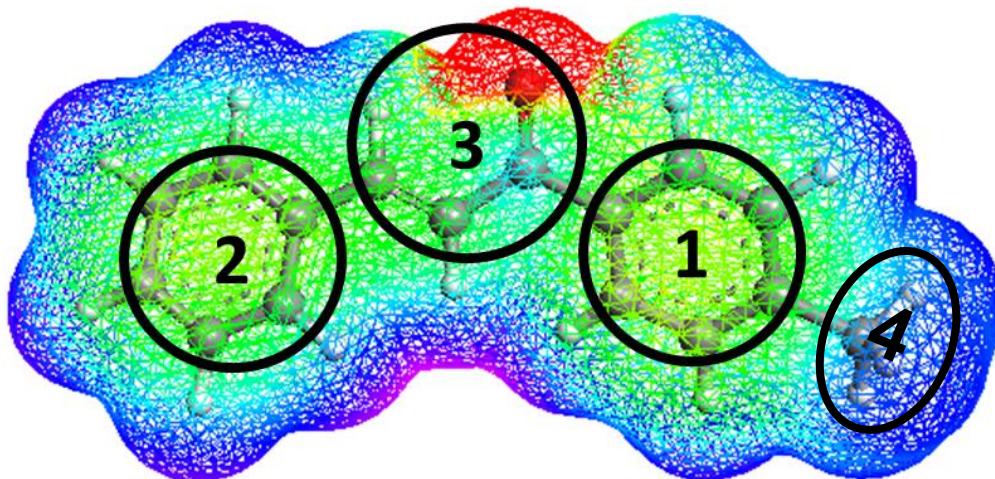
Para o composto 4MP3P houve um aumento no momento de dipolo de 49,1% e para o 4NP3P foi de 23,9%, essa comparação foi feita entre o menor valor e a variação deste parâmetro (ver equação 9.1).

$$\Delta\% = \frac{(\text{Maior Valor} - \text{Menor Valor}) \cdot 100}{\text{Menor Valor}} \quad (9.1)$$

Realizando uma comparação dos maiores valores de  $\mu$  para ambos os compostos obteve-se um valor mais significativo para o solvente polar água, o 4NP3P possui o valor de  $\mu$  cerca de 61,5% maior, evidenciando uma maior transferência de carga negativa para o grupo  $\text{NO}_2$ , isso comparando os valores dos dois compostos. Para o 4MP3P a carga total do grupo 1 (C4-C5-C6-C7-C8-C9-C16-H3-H4-H5-H6-H12-H13-H14) é de 0,012e, para o grupo 2 (C10-C11-C12-C13-C14-C15-H7-H8-H9-H10-H11)

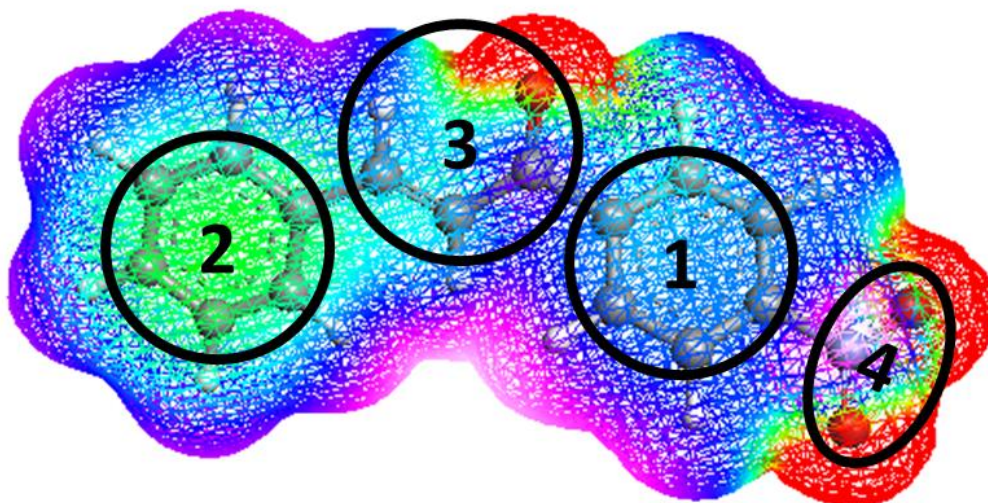
é de 0,148e e para o grupo 3 (C1-C2-C3-H1-H2-O1) é de -0,159e, apresentados na Figura 15 de acordo com os anéis que demarcam as regiões 1, 2 e 3 respectivamente.

**Figura 15:** Deslocamentos de cargas do composto 4MP3P separados por regiões.



Para o 4NP3P a carga total do grupo 1 (C10-C15-H15-C14-H14-C13-C12-H12-C11-H11) é de 0,170e, para o grupo 2 (C1-H1-C2-H2-C3-H3-C4-H4-C5-H5-C6) é de 0,152e, para o grupo 3 (C7-H7-C8-H8-C9-H9-O1) é de -0,101e e para o grupo 4 que é a do substituinte NO<sub>2</sub> (N1-O2-O3) é de -0,221e, as regiões estão demarcadas na Figura 16, respectivamente. Para o meios solventes apolares (argônio, tolueno e heptano) os valores de  $\mu$  são os menores, isso implica o que ocorre uma transferência de carga maior em meios solventes polares.

**Figura 16:** Deslocamentos de cargas do composto 4NP3P separados por regiões.



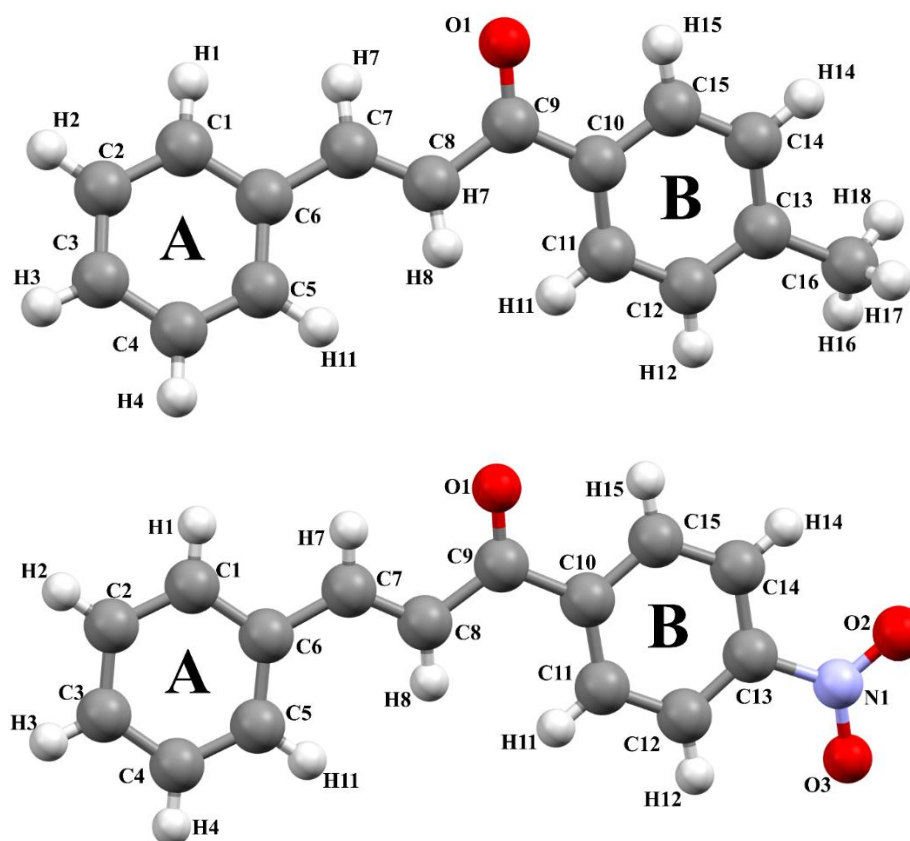
Para a discussão dos próximos parâmetros utilizou-se a seguinte relação (equação 9.2) para comparações:

$$\Delta\% = \frac{(\delta_{gás} - \delta_{água}) \cdot 100}{\delta_{gás}} \quad (9.2)$$

Para as comparações e discussões de ângulos diedrais utilizou-se os valores na fase gás e no solvente água, devido à discussão realizada na seção que aborda o estudo do *overlay*. As regiões escolhidas foram comuns aos compostos, com exceção das regiões em que se encontram os grupos substituintes: NO<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>. Os valores dos parâmetros geométricos encontram-se na Tabela 10 e Tabela 11 (ver Apêndice).

Os grupos discutidos foram: (O1-C9-C8-C7), (C8-C9-C10-C11), (C8-C9-C10-C15), (C8-C7-C6-C1), (C8-C7-C6-C5) e (O1-C9-C10-C15) (ver Figura 17).

Figura 17: Resumo da Figura 8 e Figura 9.



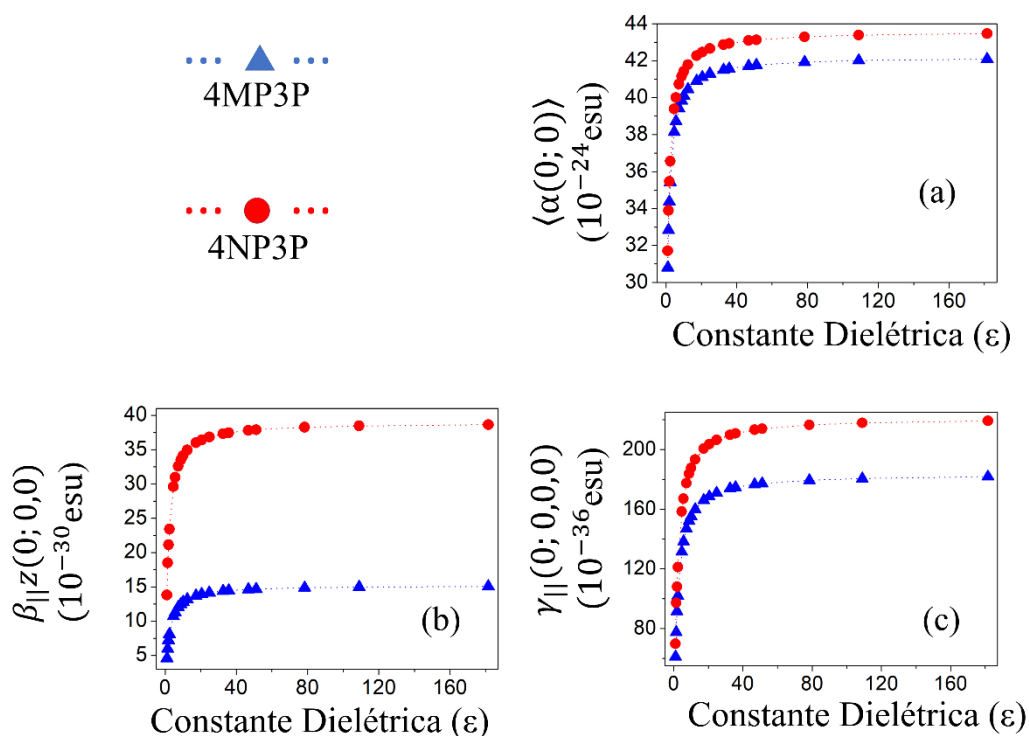
No grupo (O1-C9-C8-C7), a variação para o 4MP3P foi de aproximadamente 63,15% e a mesma no 4NP3P foi de 9,33%. No grupo (C8-C9-C10-C11), a variação

foi de 141% para o 4MP3P e de 321% para o 4NP3P. Nos grupos (C8-C9-C10-C15), obtiveram-se valores pequenos para ambos os compostos, com variações inferiores de 6% para o 4MP3P e 10% para o 4NP3P. Para o grupo (C8-C7-C6-C1), os valores variaram são menores ainda, em que tem-se 0,94% para o 4MP3P e para o 4NP3P em 3,89%. No grupo (C8-C7-C6-C1), tem-se 11% para o 4MP3P e 78,37% para o 4NP3P. Para o grupo (O1-C9-C10-C15), o valor para a variação no composto 4MP3P foi de 259,9% e para o 4NP3P 393,3%. Todas as comparações foram realizadas entre os valores do solvente água e da fase gás, conforme citado e justificado anteriormente.

Também foram discutidos alguns ângulos nos compostos. Os grupos escolhidos foram (O1-C9-C8), (C8-C9-C10), (C8-C7-C6), para os dois compostos e (N1-C13-C14) e (N1-C13-C12) para o 4NP3P, e (C16-C13-C14) e (C16-C13-C12) para o 4MP3P, todos os valores encontram-se na Tabela 11 (ver apêndice). Os valores dos ângulos não sofreram variações expressivas em relação aos solventes, os grupos substituintes apresentaram mudanças pequenas nos valores em relação aos dados dos cristais (raio-x).

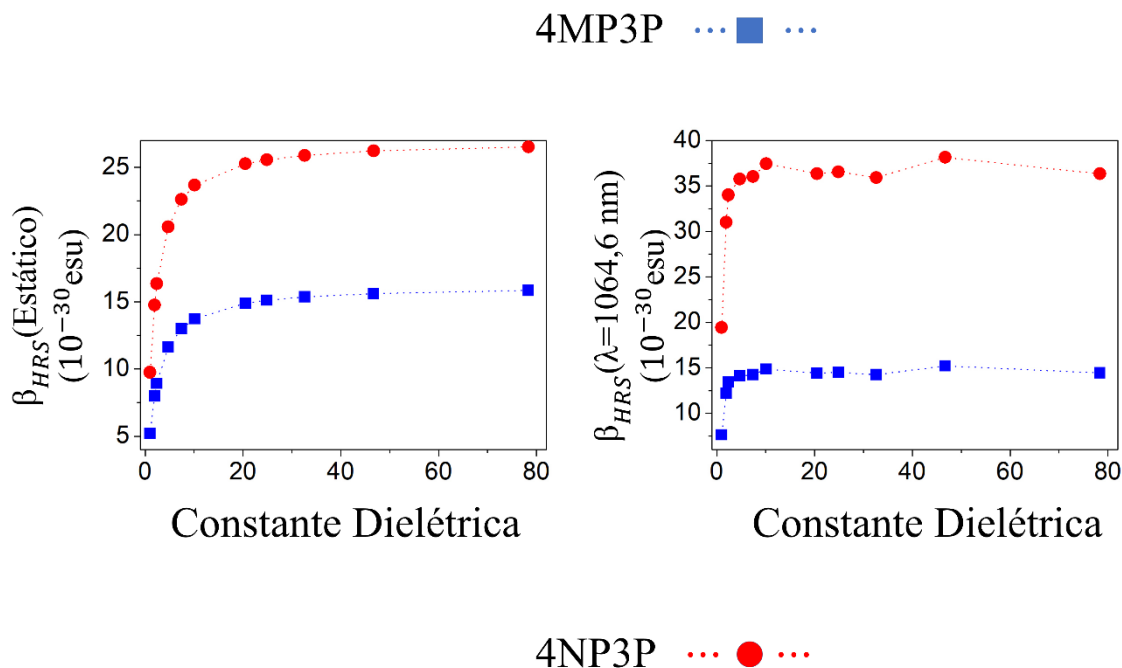
Os resultados para a polarizabilidade linear média  $\langle\alpha(0;0)\rangle$ , primeira hiperpolarizabilidade paralela ao momento de dipolo  $\langle\beta_{||z}(0;0,0)\rangle$  e segunda hiperpolarizabilidade média  $\langle\gamma(0;0,0,0)\rangle$  em função da constante dielétrica  $\epsilon$  de ambos os compostos são mostrados nos gráficos da Figura 18. Pode-se verificar um aumento desses parâmetros em função de  $\epsilon$  ocorrendo uma convergência para grandes valores de  $\epsilon$  ( $\epsilon \geq 40$ ). Comparando os maiores valores para  $\langle\alpha(0;0)\rangle$ , que ocorreram em água para ambos os compostos, a diferença foi 3,16%. Para  $\langle\beta_{||z}(0;0,0)\rangle$ ,  $\langle\gamma(0;0,0,0)\rangle$ , foi de 61% e 20,6%, respectivamente, também para o meio água. Pode-se verificar que o composto 4NP3P possui uma primeira hiperpolarizabilidade significativamente maior em relação ao composto 4MP3P, isso ocorre devido ao acúmulo de cargas negativas no grupo  $\text{NO}_2$  favorecendo distorção da nuvem eletrônica.

**Figura 18:** Resultados da polarizabilidade linear para o caso estático (a), primeira hiperpolarizabilidade paralela ao eixo Z para o caso estático (b) e segunda hiperpolarizabilidade média para o caso estático (c).



A Figura 19 mostra os valores do  $\beta_{\text{HRS}}$  para o caso estático e para a frequência de 0,0428 u.a. ( $\lambda = 1064,6$  nm). Para o caso estático, o  $\beta_{\text{HRS}}$  cresce com a constante dielétrica até atingir um valor constante a partir de  $\epsilon \geq 40$  para ambos os compostos. O maior valor do parâmetro  $\beta_{\text{HRS}}$  ocorre em água com uma diferença de 67% entre os compostos (4MP3P e 4NP3P). Já para a frequência de 0,0428 u.a., o composto 4MP3P apresenta um comportamento aproximadamente constante para  $\epsilon \geq 10$ , antes deste valor o  $\beta_{\text{HRS}}$  cresce com  $\epsilon$ . Para o composto 4NP3P o valor sofre flutuações entre  $1 \leq \epsilon \leq 7$ , porém para  $\epsilon \geq 40$  os valores de  $\beta_{\text{HRS}}$  adquirem uma certa convergência. Os maiores valores para  $\beta_{\text{HRS}}$ , para a frequência de 0,0428 u.a., ocorrem para o meio formamida 15,603 (4MP3P) e 39,026 (4NP3P), já que esse meio possui um dos menores *gap* de energia (referente as propriedades do composto em aceitar e doar elétrons).

Figura 19:  $\beta_{HRS}$  dinâmico e estático.



A relação entre o  $\beta_{HRS}$  para o 4MP3P e o  $\beta_{HRS}$  para o 4NP3P em função de  $\epsilon$  para os casos estático e dinâmico ( $\omega = 0,0428$  u.a) é denominado  $\beta_{HRS}$ -ratio (relação entre os  $\beta_{HRS}$ ) e é mostrado na Figura 20. Realiza-se nessa parte do trabalho uma comparação de variações dos valores do  $\beta_{HRS}$  estático. As comparações foram feitas utilizando solventes polares próticos e polares apróticos, e entre solventes polares e apolares.

Para a comparação de diferença percentual entre o solvente água e o DMSO utilizou-se a seguinte relação (equação 9.3):

$$\Delta\% = \frac{(\delta_{\text{água}} - \delta_{\text{dmsO}}) \cdot 100}{\delta_{\text{água}}} \quad (9.3)$$

No composto 4MP3P a diferença percentual foi de 1,48% e no composto 4NP3P foi de 1,17%. Utilizou-se o solvente água como referência devido o mesmo apresentar o valor maior em ambas as situações. Essas comparações (água-DMSO) indicam que o solvente prótico apresenta valores superiores em relação ao solvente aprótico para ambos os compostos.

Na comparação entre o solvente polar e apolar utilizou-se a seguinte relação (equação 9.4):

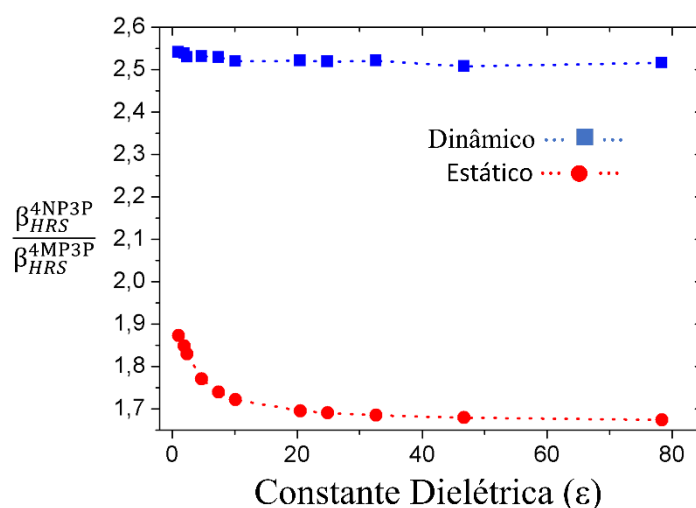


$$\Delta\% = \frac{(\delta_{\text{água}} - \delta_{\text{clorofórmio}}) \cdot 100}{\delta_{\text{água}}} . \quad (9.4)$$

Nessa comparação escolheu-se, novamente, o solvente polar água e o solvente clorofórmio que está nomeado como apolar, por causa de sua baixa constante dielétrica (ver justificativa na seção de solventes). Para o composto 4MP3P, a diferença do valor de  $\beta_{HRS}$  estático é de 36,6% e para o composto 4NP3P é de 22,4%.

Nota-se um aumento maior do  $\beta_{HRS}$  sempre do solvente água em qualquer das situações de comparação citadas no trabalho. Em que se pode afirmar que o solvente polar prático apresenta valores mais significativos de propriedades ópticas não lineares,

**Figura 20:** Relação estática e dinâmica do ( $\omega = 0.428$  a.u)  $\beta_{HRS}$  entre os compostos 4MP3P e 4NP3P.



Verificando os valores da Tabela 9 (ver apêndice), nota-se que, em qualquer situação de comparação entre os dois compostos, o 4NP3P apresentará resultados maiores do que os do composto 4MP3P. O grupo substituinte  $\text{NO}_2$  opera com um deslocamento de uma carga maior, como já citado em comparações anteriores, esse fato é uma justificativa. Outro ponto que pode ser citado é que em todas as comparações entre o solvente polar e apolar das comparações realizadas, o solvente polar apresenta resultados com valores maiores que visto na literatura são mais interessantes para a linha de pesquisa (NLO).

## CONCLUSÃO

Utilizando o nível de teoria DFT / B3LYP / 6-311 + G (d), foram estudadas propriedades geométricas e com o nível de teoria DFT / CAMB3LYP / 6-311 + G (d), foram estudadas as propriedades elétricas dos compostos 4MP3P e 4NP3P em 19 meios solventes e em fase gás. Os compostos estudados tinham como diferença um grupo substituinte: 4MP3P(CH<sub>3</sub>) e 4NP3P(NO<sub>2</sub>). Esperavam-se propriedades com valores mais altos apresentadas pelo composto 4NP3P justificado pelo fato do grupo NO<sub>2</sub> ser mais aceitador de elétrons que o grupo CH<sub>3</sub>. Essa hipótese foi comprovada em todas as comparações realizadas.

O primeiro estudo é sobre a distorção que ocorre na molécula, após a simulação em meio solvente. Os valores do RMSD mostram que solventes com constantes dielétricas altas, que são definidos como solventes polares, provocam uma distorção maior no composto. Destacam-se para esses resultados os solventes: água, formamida e n-metilformamida mistura. Outro estudo foi a análise dos orbitais de fronteira (HOMO/LUMO) que foram utilizados para analisar a energia necessária para um elétron transitar entre os orbitais. Essa energia se dá pela diferença entre os valores do HOMO/LUMO. O estudo foi feito com o solvente água, para o composto 4MP3P foi de 6,489 eV e para o 4NP3P 5,815 eV que mostra que o elétron gasta menos energia para transitar entre os orbitais de fronteira no composto 4NP3P.

A análise das propriedades ópticas não lineares se divide em: momento de dipolo, polarizabilidade linear, primeira e segunda hiperpolarizabilidade, e discussão do espalhamento *hyper-rayleigh*. O resultado do momento de dipolo mostram os valores maiores em solventes polares e quando se compara o 4MP3P com o 4NP3P, nota-se sempre o valor do 4NP3P superior, com uma diferença entre os compostos de 40 a 50%. Observando o deslocamento de cargas separados por regiões (ver Figura 15 e Figura 16), nota-se um deslocamento de carga maior no composto 4NP3P. O substituinte NO<sub>2</sub> é um bom aceitador de elétrons e isso faz com que esse composto tenha um deslocamento maior de cargas, que seriam elétrons ressonantes. Esses elétrons ressonantes aumentam a estabilidade da molécula que faz com que a mesma apresente boas características ópticas não lineares.

As propriedades ópticas não lineares crescem em função da constante dielétrica e se torna aproximadamente constante para  $\epsilon \geq 40$ . A polarizabilidade linear, primeira hiperpolarizabilidade linear e a segunda hiperpolarizabilidade linear apontam valores

maiores para o 4NP3P, que é a chalcona que possui o grupo substituinte  $\text{NO}_2$ . Os resultados obtidos para os valores do  $\beta_{\text{HRS}}$  apontam o 4NP3P com um potencial maior para aplicações em óptica não linear, tanto para o caso estático, quanto para o caso dinâmico que, ainda assim, a partir de uma análise feita na seção de propriedades ONL, pode-se indicar os solventes polares como bons candidatos para futuras aplicações.

A partir do estudo abordado e os resultados obtidos, encontra-se, no Apêndice, uma análise em termos do cristal, realizada via superfície de Hirshfeld. Outros pontos que também se encontram disponíveis para a continuação do trabalho é calcular o espectro de absorção e emissão dos compostos em meio solvente, dando ênfase aos solventes água, clorofórmio, tetrahidrofurano, metanol e DMSO, que são os mais utilizados em centros de pesquisas. Outra aplicação é o estudo da absorção de dois fótons ou até a simulação em meio discreto citada na seção de PCM. Como perspectivas futuras, vale ressaltar que diversos tipos de cálculos podem ser aplicados ao estudo e que não é necessária a utilização de 20 solventes, pois aqueles que apresentam o valor da constante dielétrica próxima, possuem resultados próximos. O composto que possui o grupo  $\text{NO}_2$  é mais interessante para a área de estudo, como previsto. O mesmo é mais eletronegativo que o  $\text{CH}_3$ , com isso se têm efeitos não lineares mais significativos.

## REFERÊNCIAS

- AIHARA, J. I. Reduced HOMO-LUMO Gap as an Index of Kinetic Stability for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 103, n. 37, p. 7487–7495, 1999.
- ARAÚJO, D. M. D. S. “Design” de novos derivados da ftalocianina de zinco para emprego em óptica não-linear. 2012.
- BACKUS, S. et al. 16-fs , 1- m J ultraviolet pulses generated by third-harmonic conversion in air. v. 21, n. 9, p. 665–667, 1996.
- BAG, S. et al. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters Design , synthesis and biological activity of multifunctional a , b -unsaturated carbonyl scaffolds for Alzheimer ' s disease. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 23, n. 9, p. 2614–2618, 2013.
- BARREIROS, A. L. B. S. et al. Second- and third-order nonlinear optical properties of unsubstituted and mono-substituted chalcones. **Chemical Physics Letters**, v. 648, p. 91–96, 2016.
- BASEIA, B. et al. Theoretical investigations of nonlinear optical properties of two crystalline acetamides structures including polarization effects of their environment. **Chemical Physics Letters**, v. 681, p. 110–123, 2017.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry: III The role of exact exchange. **J. Chem. Phys.**, v. 98, p. 5648–5652, 1993.
- BERSOHN, R.; YOH-HAN, P. A. O.; FRISCH, H. L. Double-quantum light scattering by molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 45, n. 9, p. 3184–3198, 1966.
- BLOEMBERGEN, N. Nonlinear optics. **Fundamentals of Photonics**, n. born 1920, p. 873–917, 1992.
- BOSTON, A. NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF ORGANIC MOLECULES Volume 1. v. 1, 1987.
- BOYD, R. W. (ED.). **Nonlinear Optics**. 3<sup>o</sup> ed. [s.l.] Academic Press, 2008.
- CANDO, A. Evaluació del efecto de la aplicación de atmósferas modificadas sobre la composición bioquímica de arazá (*Eugenia stipitata*). v. 16, 2018.
- CASTRO, A. N. et al. Theoretical study on the third-order nonlinear optical properties and structural characterization of 3-Acetyl-6-Bromocoumarin. **Chemical Physics Letters**, v. 653, p. 122–130, jun. 2016.
- CHAMPAGNE, B.; BISHOP, D. M. **Calculations of Nonlinear Optical Properties for the Solid State**. [s.l: s.n.]. v. 126
- CHEMISTRY, M. et al. Engineering a Small HOMO – LUMO Gap and Intramolecular C À H Borylation by Diborene / Anthracene Orbital Intercalation. p. 8009–8013, 2017.
- CHEMLA, D. S.; ZYSS, J. NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF ORGANIC MOLECULES. v. 2, 1987.
- COSSI, M. et al. Ab initio study of ionic solutions by a polarizable continuum dielectric

model. **Chemical Physics Letters**, v. 286, n. 3–4, p. 253–260, 1998.

DE, U. et al. Estudo comparativo da terapia fotodinâmica utilizando laser CW e de femtossegundos em diferentes intensidades e comprimentos de onda. 2013.

DESIRAJU, G. R. The C- H...O hydrogen bond: structural implications and supramolecular design. **Accounts of Chemical Research**, v. 29, n. 9, p. 441–449, 1996.

DUARTE, H. A. Índices de Reatividade Química a partir da Teori do Funcional de Densidade: Formalismo e Perspectivas. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 501–508, 2001.

DUTRA, A. DA S. Cálculos de Propriedades Elétricas da Molécula de Metanol Incluindo Correções Vibracionais e Correlação Eletrônica. 2009.

ENGINEERING, B. S. O.; OPTICS, M. S. NONLINEAR OPTICAL RESPONSE OF SIMPLE MOLECULES AND TWO-PHOTON SEMICONDUCTOR LASERS ii. 2015.

FACULTY, A. The linear , nonlinear optical properties and quantum chemical parameters of some sudan dyes. v. 16, n. 1, p. 47–75, 2014.

FERGUSON, A. I. The Elements of Nonlinear Optics. **Journal of Modern Optics**, v. 38, n. 5, p. 1010–1011, 2007.

FÍSICA, P. D. E. P. E. M.; MOREIRA, B. B.; FÍSICA, P. D. E. P. E. M. Estudo dos efeitos de solventes nas propriedades eletrônicas de flavonóides : uma abordagem baseada em modelos contínuos de solvente Estudo dos efeitos de solventes nas propriedades eletrônicas de flavonóides : uma abordagem baseada em modelos contínuos d. 2014.

FORTES, R.; RODRIGUES, N. Efeito do Ambiente Cristalino Sobre as Propriedades Elétricas da L-arginina Fosfatada Monohidratada : uma Abordagem Teórica via Teoria do Funcional da Densidade Efeito do Ambiente Cristalino Sobre as Propriedades Elétricas da L-arginina Fosfatada. 2015.

FREITAS, R. DA S. et al. A DFT study of a set of natural dyes for organic electronics. **Journal of Molecular Modeling**, v. 23, n. 12, p. 1–9, 2017.

GUBLER, U.; BOSSHARD, C. Optical third-harmonic generation of fused silica in gas atmosphere: Absolute value of the third-order nonlinear optical susceptibility. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 61, n. 16, p. 10702–10710, 2000.

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

HARTREE, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, n. 01, p. 89–110, 1928.

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

HYBRIDS, A. N. et al. Exceptional Two-Photon Absorption in Exceptional Two-Photon Absorption in Alkynylruthenium-Gold Nanoparticle Hybrids. 2019.

JING, L. (E)-1-(4-Nitrophenyl)-3-phenylprop-2-en-1-one. n. 2004, 2009.

JOHANSSON, P. K.; SCHMÜSER, L.; CASTNER, D. G. Nonlinear Optical Methods for Characterization of Molecular Structure and Surface Chemistry. **Topics in Catalysis**, v. 61, n. 9–11, p. 1101–1124, 2018.

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

KODAIRA, T. et al. Evaluation of hyperpolarizability of nonlinear optical organic molecules by hyper-Rayleigh scattering. **Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers**, v. 35, n. 12 A, p. 6074–6078, 1996.

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

LIMA, F. B. DE. Modelagem estrutural em solução por métodos contínuos de solvatação. p. 69, 2016.

LU, L. et al. Few-layer Bismuthene : Sonochemical Exfoliation , Nonlinear Optics and Applications for Ultrafast Photonics with Enhanced Stability. v. 1700221, p. 1–10, 2017.

LUO, M. et al. M<sub>2</sub>B<sub>10</sub>O<sub>14</sub>F<sub>6</sub> ( M = Ca , Sr ): The First Two Noncentrosymmetric Alkaline-Earth Fluorooxoborates as the Promising Next- Generation Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Materials M<sub>2</sub>B<sub>10</sub>O<sub>14</sub>F<sub>6</sub> ( M = Ca , Sr ): The First Two Noncentrosymmetric Alka- line-Eart. v. 6, 2018.

MAIMAN, T. H. © 1960 Nature Publishing Group. **Nature Photonics**, v. 187, p. 493–494, 1960.

MATERIALS, P. **Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials, Copyright, ACS Symposium Series, FOREWORD**. [s.l: s.n.].

MCKINNON, J. J.; JAYATILAKA, D.; SPACKMAN, M. A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. **Chemical Communications**, n. 37, p. 3814–3816, 2007.

MEDVEDEV, M. G.; BUSHMARINOV, I. S.; SUN, J. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional. 2017.

MOHAMMAD-ALI MIRI, A. A. Exceptional points in optics and photonics. **Science** **363**, n. eaar7709, 2019.

MORRISON, I. D. et al. Measurement of first hyperpolarizabilities by hyper-Rayleigh scattering. **Review of Scientific Instruments**, v. 67, n. 4, p. 1445–1453, 1996.

ONSAGER, L. Electric Moment of Molecule in Liquids. **Journal of American Chemical Society**, v. 58, p. 1486–1493, 1936.

OPTIQUE, C.; COPL, L. Intensity clamping and re-focusing of intense femtosecond laser pulses. v. 290, p. 287–290, 2001.

PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. n. June, p. 8822–8824, 1986.

- PERRIN, E. et al. Ab initio calculations of polarizability and second hyperpolarizability in benzene including electron correlation treated by Møller-Plesset theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 91, n. 8, p. 4728–4732, 1989.
- PHYS, A.; MALOUF, A.; HENDERSON-SAPIR, O. Two-photon absorption and saturable absorption of mid-IR in graphene Two-photon absorption and saturable absorption of mid-IR in graphene. v. 091111, n. February, 2019.
- PLUTA, T.; SADLEJ, A. J. Electric properties of urea and thiourea. **Journal of Chemical Physics**, v. 114, n. 1, p. 136–146, 2001.
- REICHARDT, C. **Solvents and Related Titles from WILEY-VCH Organic Synthesis Workbook II Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids**. [s.l: s.n.].
- REVIEW, Y. Theory of the Faraday and. v. 97, 1955.
- RICHARD, J.; TILLEY, D. **Cristalografia: cristais e estruturas cristalinas**. 1 ed. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2014.
- RISORGIMENTO, V. et al. Polarizable Continuum Model (PCM) Calculations of Solvent Effects on Optical Rotations of Chiral Molecules. p. 6102–6113, 2002.
- RODRIGUES, F. . R. et al. Solid state characterization and theoretical study of non-linear optical properties of a Fluoro- N -Acyhydrazide derivative. p. 1–26, 2017.
- RODRIGUEZ, E. A. V.; ARAÚJO, C. B. DE. Caracterização óptica de materiais nanoestruturado por técnicas de geração de segundo e terceiro harmônico. **Departamento de Física - CCEN**, v. Doutorado, p. 87, 2007.
- SALVI, R. et al. Diagnosing lung cancer using etoposide microparticles labeled with Tc. v. 1401, n. March, 2017.
- SILVA, D. L. et al. Experimental and theoretical investigation of the first-order hyperpolarizability of a class of triarylamine derivatives. **Journal of Chemical Physics**, v. 142, n. 6, 2015.
- SINGH, S.; STOICHEFF, B. P. DoublePhoton Excitation of Fluorescence in Anthracene Single Crystals. v. 2032, n. 1963, p. 10–12, 1970.
- SOARES, L. U. Cálculos teóricos das reações de abstração de h do etanol através de métodos de estrutura eletrônica com bases cc e modelos de extrapolação. 2012.
- SOLOMONS. **Química Orgânica - Solomons - Vol. 1 - 7ª Ed**, 2013.
- SPACKMAN, M. A.; JAYATILAKA, D. Hirshfeld surface analysis. **CrystEngComm**, v. 11, n. 1, p. 19–32, 2009.
- SPACKMAN, M. A.; MCKINNON, J. J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. **CrystEngComm**, v. 4, n. 66, p. 378–392, 2002.
- SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. 1. ed. New York: [s.n.].
- THIERRY VERBIEST, KOEN CLAYS, V. R. **Second-Order Nonlinear Optical Characterization Techniques**. [s.l: s.n.].
- TIMURDOGAN, E. et al. Electric field-induced second-order nonlinear optical effects in silicon waveguides. **Nature Photonics**, v. 11, n. 3, p. 200–206, 2017.

TODA, F.; TANAKA, K.; KATO, M. Stereoselective photodimerisation of chalcones in the molten state. **Journal of the Chemical Society - Perkin Transactions 1**, n. 7, p. 1315–1318, 1998.

TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CAMMI, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 8, p. 2999–3094, 2005.

VARGAS, A. et al. Engineering a Small HOMO-LUMO Gap and Intramolecular C–H Borylation by Diborene/Anthracene Orbital Intercalation. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 27, p. 8009–8013, 2017.

VINCENT, B.; BOUDRIOUA, A. Second harmonic generation in helium-implanted periodically poled lithium niobate planar waveguides. v. 247, p. 461–469, 2005.

VIVAS, M. G. et al. Two-photon absorption spectra of carotenoids compounds Two-photon absorption spectra of carotenoids compounds. v. 103529, p. 0–8, 2011.

YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chemical Physics Letters**, v. 393, n. 1–3, p. 51–57, 2004.

ZHAO, H.; HAN, S.; HUI, R. Nonlinear Optical Spectroscopy of Two-Dimensional Materials Qiannan Cui. 2017.



## 10 APÊNDICES

### A1. SUPERFÍCIE DE HIRSHFELD (TEORIA)

As superfícies de Hirshfeld se destacam por fazer análise dos parâmetros geométricos das estruturas cristalinas, e o *software* CrystalExplorer 3.1 é uma ferramenta computacional importante nos estudos destas superfícies, permitindo as identificações das distâncias interatômicas, contatos próximos considerados importantes, ângulos internucleares e diagramas de empacotamento do sólido (SPACKMAN; JAYATILAKA, 2009). Assim foi definido por F. L. Hirshfeld uma função peso para cada átomo

$$W_a(r) = \frac{\rho_a^{at}(r)}{\sum_{i \text{ moléculas}} \rho_i^{at}(r)}, \quad (10.1)$$

em que  $\rho_i^{at}(r)$  é a função da densidade eletrônica para cada átomo e a densidade eletrônica atômica pode ser definida:

$$\rho_a(r) = W_a(r)\rho^{mol}(r), \quad (10.2)$$

em que  $\rho^{mol}(r)$  é a densidade eletrônica molecular (MCKINNON; JAYATILAKA; SPACKMAN, 2007).

As distâncias do átomo interior e exterior mais próximos da superfície Hirshfeld, são chamadas de  $d_i$  a distância interna do contato intermolecular doador mais forte da molécula e  $d_e$  a distância externa do contato intermolecular receptor mais forte da molécula, que são calculadas através da equação 10.3:

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}}, \quad (10.3)$$

sendo que  $d_{norm}$  é a distância de contato normalizada definida nos termos  $d_i, d_e$ , raios internos e externos de van der Waals ( $r_i^{vdW}$  e  $r_e^{vdW}$ ) (MCKINNON; JAYATILAKA; SPACKMAN, 2007). Na superfície de Hirshfeld a região vermelha indica as distâncias menores do que a soma do raio de van der Waals, as regiões do branco ao azul são as distâncias maiores que a soma dos raios de van der Waals. O índice de forma  $S$  (*Shape Index*),

$$S = \frac{2}{\pi} \arctan \left( \frac{k_1 + k_2}{k_1 - k_2} \right), \quad (10.4)$$

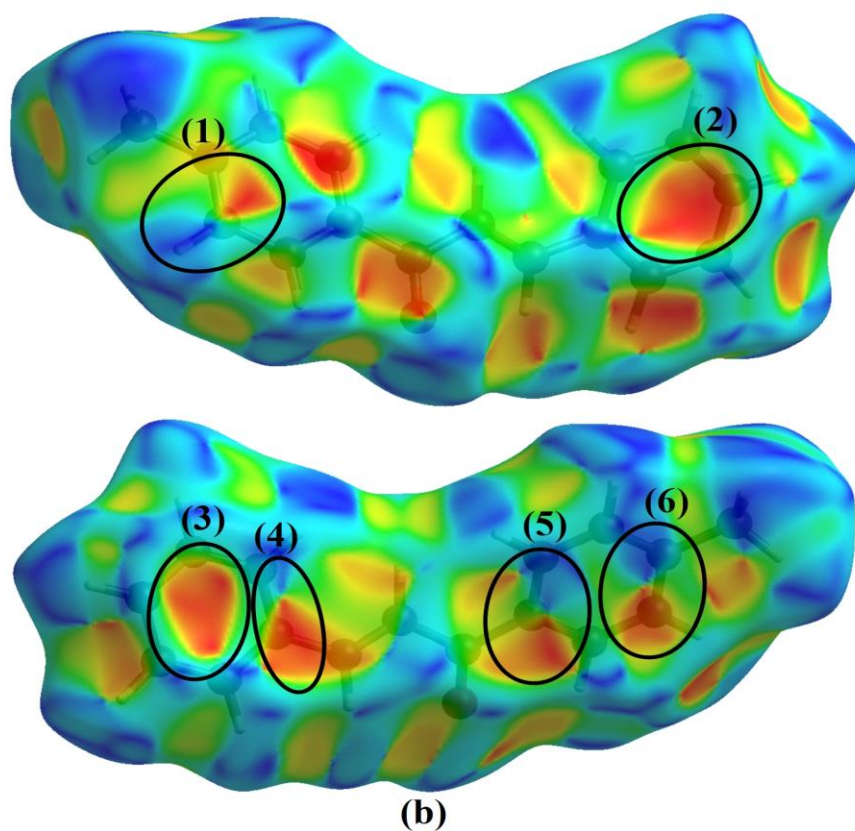
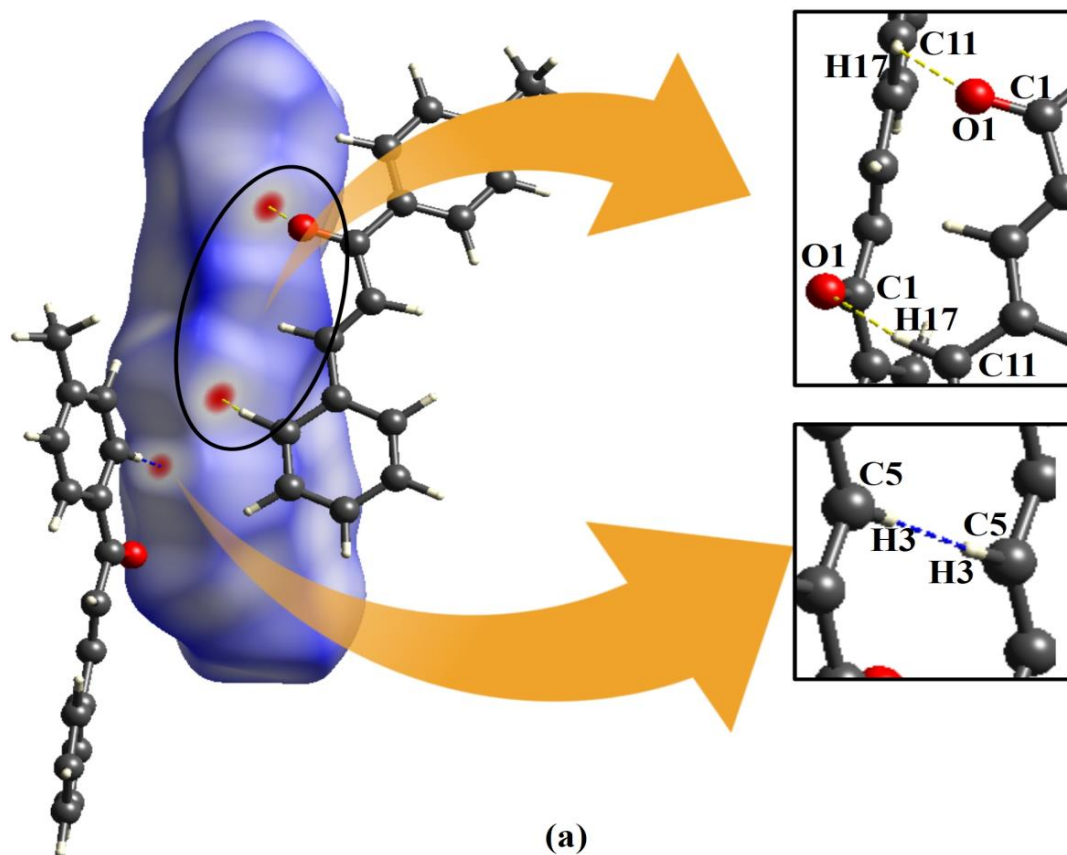
é uma medida definida em termos da curvatura  $k_1$  e  $k_2$ , reconhecidas como interações C-H... $\pi$  ou  $\pi$ ... $\pi$  na cor vermelha, destacando em meio as cores branco e azul da superfície de Hirshfeld  $d_{norm}$ , na qual a molécula se encontra (MCKINNON; JAYATILAKA; SPACKMAN, 2007).

O *software* CrystalExplorer 3.1 além de fazer cálculos da superfície de Hirshfeld mapeando as regiões de contatos intermoleculares, também propicia os gráficos bidimensionais destes contatos conhecido como *fingerprints*, construídos pelas projeções abscissa  $d_i$  e a ordenada  $d_e$ , distâncias entre a superfície até o átomo interno e as distâncias entre a superfície até o átomo externo, respectivamente. Portanto, o *fingerprint* mostra em seus gráficos a presença ou ausência de determinados contatos dos compostos (SPACKMAN; MCKINNON, 2002).

## A2. SUPERFÍCIE DE HIRSHFELD (RESULTADOS)

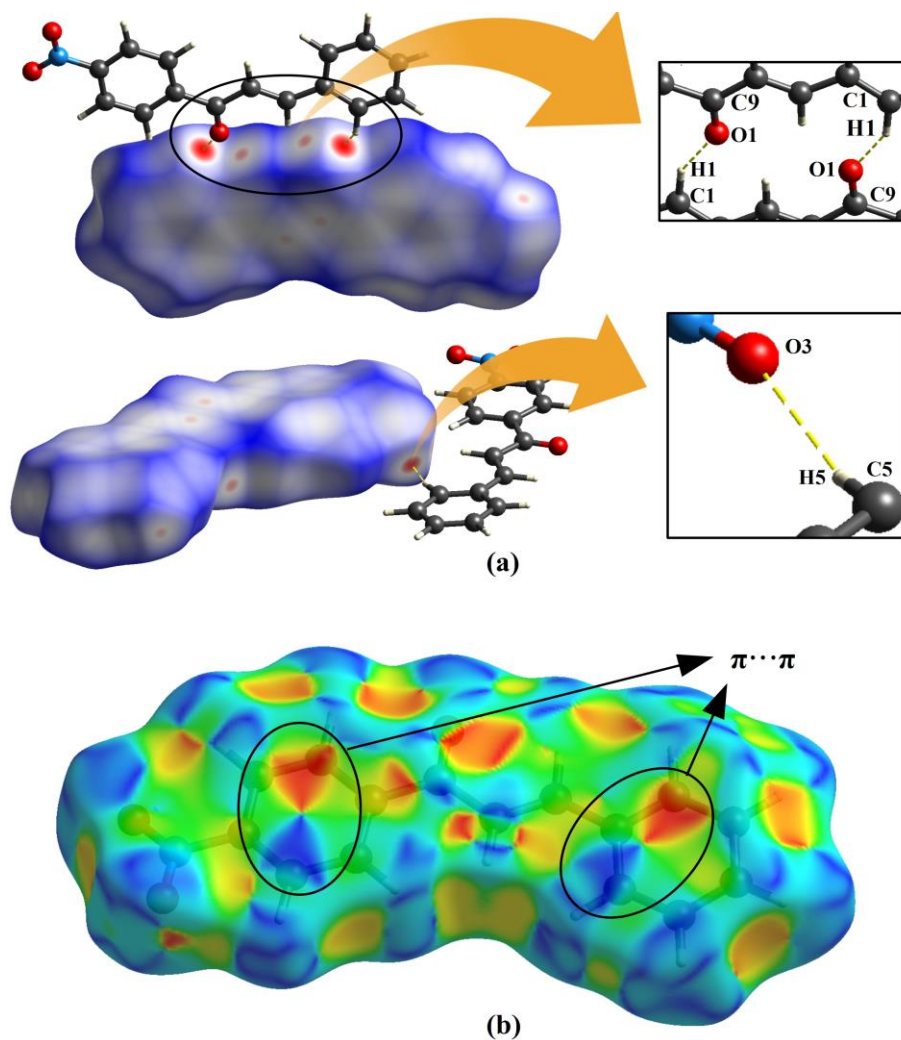
A Figura 21 mostra regiões dos contatos intermoleculares do composto 4MP3P, onde são destacadas as principais interações tipo C-H...O, C-H... $\pi$  e  $\pi$ ... $\pi$ . As interações que contribuem para o estabilização do 4MP3P encontradas pelos cálculos da superfície de Hirshfeld C11-H7...O1 [D...A = 3.365 Å, D-H...A = 143.902°]...C1-H3...H3 [D...A = 3,145 Å, d-h...a = 176,490°] conforme indicados nas regiões em vermelho na Figura 21(a). O *Shape Index* apresentou contatos do tipo C-H... $\pi$  e  $\pi$ ... $\pi$ , destacados na Figura 21(b) na região (1) C15-H11...C6 [D...A = 3.633 Å, D-H...A = 118.879 °], (2) C16-H13...C15 [D...A = 3.636 Å, D-H...A = 129.652 °], (3) C8-H5...C14 [D...A = 4.070 Å, D-H...A = 158.296 °], (4) C16-H12...C10 [D...A = 3.744 Å, D-H...A = 132.466 °], (5) C16-H12...C4 [D...A = 3.904 Å, D-H...A = 124.228 ° e na região (6) C7...C8 [D...A = 3,665 Å].

**Figura 21:** Composto **4MP3P**. (a) superfície  $d_{\text{normal}}$  com a visualização das ligações de hidrogênio C-H...O e (b) Shape Index indicando as regiões com as interação do tipo C-H... $\pi$  e  $\pi$ ... $\pi$ .



Na Figura 22 as principais interações do tipo C-H...O e  $\pi$ ... $\pi$  das interações intermoleculares do composto 4NP3P são destacadas. Os principais contatos que contribuem no empacotamento molecular são destacados na Figura 22(a) C1-H1...O1 [D...A = 3,331 Å, D-H...A = 148,330°] e C5-H5...O3 [D...A = 3,463 Å, D-H...A = 158,735°] conforme indicados nas regiões com o vermelho intenso na **Figura 22(a)**, as interações contribuem para estabilização do empacotamento molecular do **4NP3P**.

**Figura 22:** Composto **4NP3P**. (a) superfície  $d_{normal}$  com a visualização das ligações de hidrogênio C-H...O e (b) Shape Index indicando as regiões com interação do tipo  $\pi$ ... $\pi$ .



O *Shape Index* apresentou somente contatos do tipo  $\pi$ ... $\pi$ , destacados na figura 22 (b) nas regiões selecionadas com duas interações do mesmo tipo C6...C13 [D...A = 3.369 Å] formando quase uma “gravata borboleta” acima dos anéis aromáticos.

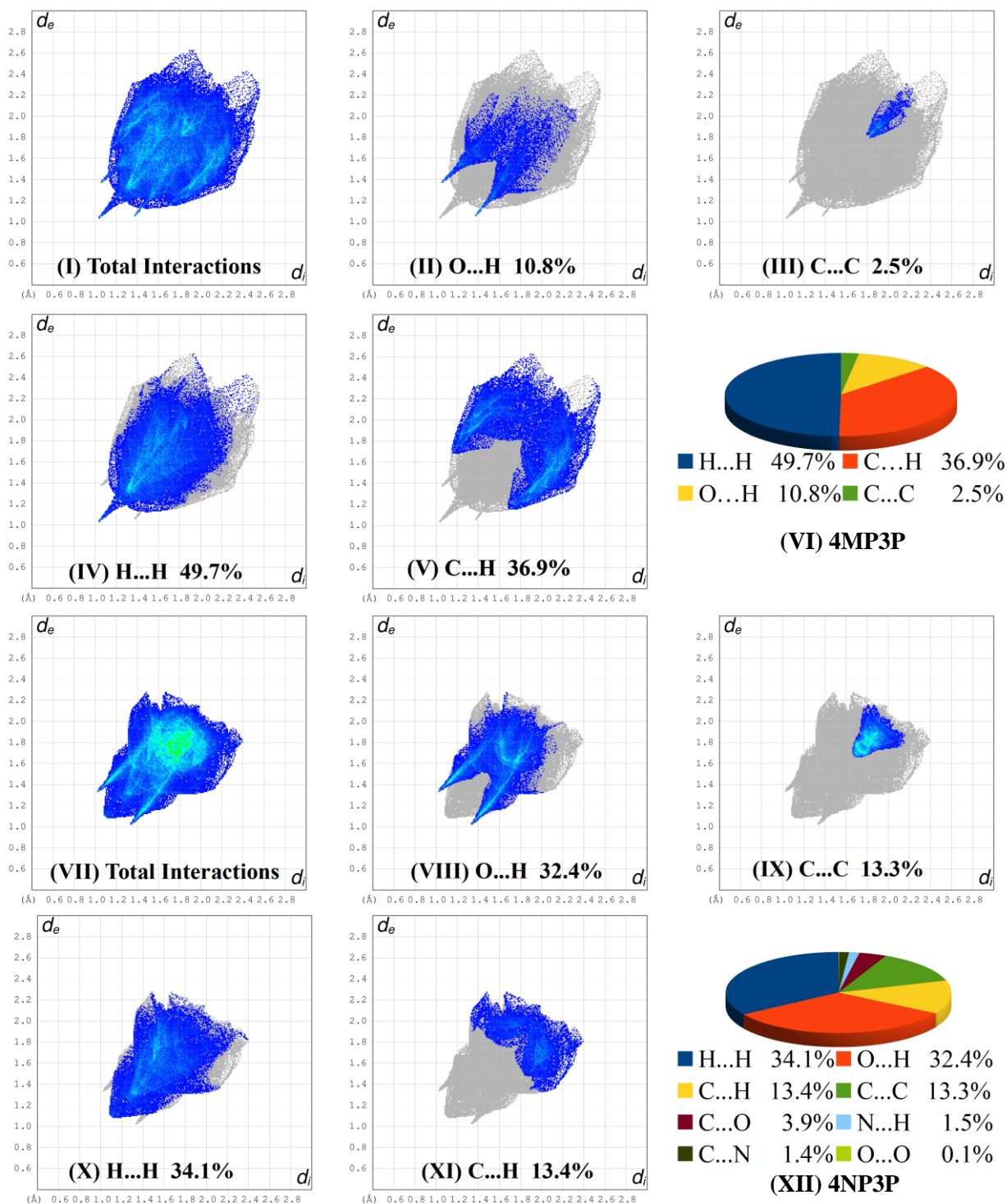
### A3. FINGERPRINT

Um dos principais interesses em utilizar o *fingerprint* nos estudos científicos, é devido a sua aplicação no que tange ressaltar diferentes estruturas cristalinas. O mesmo apresentou cálculos importantes e foram ilustrados na Figura 23 os *fingerprints* das duas moléculas de Chalcona. As plotagens dos gráficos com as interações intermoleculares principais dos compostos 4MP3P e 4NP3P, são respectivamente: O...H, C...C, H...H e C...H. Também são indicados nos gráficos em “formato de pizza”, todos os contatos representados em porcentagens com os valores destacados na Figura 23 (vi) e (xii).

Os contatos C...C, H...H e C...H convencionalmente conhecidos como interações hidrofóbicas, estão ganhando atenção na química supramolecular e biologia na tentativa de compreender as possíveis consequências estruturais. O composto 4MP3P apresentou contatos do tipo C...C com porcentagem relativamente pequena comparada com 4NP3P Figura 23 (III) 2,5% e Figura 23 (IX) 13,3%, respectivamente, as mesmas apresentaram interações do tipo  $\pi\cdots\pi$  e somente a 4MP3P apresentou contatos do tipo C-H... $\pi$  conforme indicados na Figura 21.

As interações C...H indicadas na Figura 23, apresentaram valores distintos de 36,9% (V) com pontas arredondadas indicando contatos mais fortes e 13,4% (XIII), respectivamente.

Figura 23: Fingerprints das chalconas (4MP3P e 4NP3P).



As interações C-H...O nas duas Chalconas, são caracterizadas pelos *fingerprints* na forma de um par com pontas agudas que mostram 10,8% da Figura 23 (II), com destaque na Figura 23 (VIII) com pequenas regiões esverdeadas indicando contatos mais intensos com 32,4% do gráfico completo do *fingerprint*. Os gráficos *fingerprints*

bidimensionais de Superfície de Hirshfeld, exemplificam cada contribuição das interações intermoleculares da química supramolecular das duas chalconas.

#### A4. TABELAS

Tabela 7: Resultados teóricos para o caso estático das propriedades elétricas do 4MP3P.

| Solventes                   | Constante Dielétrica $\epsilon$ | $\alpha_{  }(0; 0)$ ( $10^{-24} esu$ ) | $\beta_{  z}(0; 0, 0)$ ( $10^{-30} esu$ ) | $\gamma_{  }(0; 0, 0, 0)$ ( $10^{-36} esu$ ) |
|-----------------------------|---------------------------------|--|---|--|
| Gás                         | 1                               | 30,80                                  | -4,58                                     | 61,03  |
| Argônio                     | 1,43                            | 32,84                                  | -5,98                                     | 77,60  |
| Heptano                     | 1,91                            | 34,37                                  | -7,19                                     | 91,54  |
| Tolueno                     | 2,37                            | 35,42                                  | -8,09                                     | 101,90                                       |
| Clorofórmio                 | 4,71                            | 38,14                                  | -10,69                                    | 131,53                                       |
| Clorobezeno                 | 5,69                            | 38,72                                  | -11,29                                    | 138,44                                       |
| Tetraidrofurano             | 7,43                            | 39,42                                  | -12,04                                    | 146,95                                       |
| Diclorometano               | 8,93                            | 39,84                                  | -12,49                                    | 152,13                                       |
| Dicloroetano                | 10,13                           | 40,09                                  | -12,77                                    | 155,30                                       |
| 2-Metil-2Propanol           | 12,47                           | 40,45                                  | -13,18                                    | 159,98                                       |
| 1-Butanol                   | 17,33                           | 40,92                                  | -13,70                                    | 166,00                                       |
| Acetona                     | 20,49                           | 41,11                                  | -13,92                                    | 168,51                                       |
| Etanol                      | 24,85                           | 41,29                                  | -14,13                                    | 170,98                                       |
| Metanol                     | 32,61                           | 41,51                                  | -14,38                                    | 173,84                                       |
| Acetonitrila                | 35,69                           | 41,57                                  | -14,45                                    | 174,64                                       |
| DMSO                        | 46,7                            | 41,72                                  | -14,62                                    | 176,69                                       |
| Ácido fórmico               | 51,1                            | 41,76                                  | -14,67                                    | 177,25                                       |
| Água                        | 78,36                           | 41,92                                  | -14,86                                    | 179,41                                       |
| Formamida                   | 108,94                          | 42,01                                  | -14,96                                    | 180,60                                       |
| n-metilformamida<br>mistura | 181,56                          | 42,09                                  | -15,06                                    | 181,80                                       |

Tabela 8: Resultados teóricos para o caso estático das propriedades elétricas do 4NP3P.

| Solventes         | Constante Dielétrica $\epsilon$ | $\alpha_{  }(0; 0)$ ( $10^{-24} esu$ ) | $\beta_{  z}(0; 0, 0)$ ( $10^{-30} esu$ ) | $\gamma_{  }(0; 0, 0, 0)$ ( $10^{-36} esu$ ) |
|-------------------|---------------------------------|--|---|--|
| Gás               | 1                               | 31,72                                  | -13,81                                    | 69,70  |
| Argônio           | 1,43                            | 33,89                                  | -18,51                                    | 97,20  |
| Heptano           | 1,91                            | 35,46                                  | -21,11                                    | 108,10                                       |
| Tolueno           | 2,37                            | 36,57                                  | -23,42                                    | 121,25                                       |
| Clorofórmio       | 4,71                            | 39,40                                  | -29,60                                    | 158,49                                       |
| CloroBezeno       | 5,69                            | 40,01                                  | -30,94                                    | 167,05                                       |
| Tetraidrofurano   | 7,43                            | 40,73                                  | -32,56                                    | 177,54                                       |
| Diclorometano     | 8,93                            | 41,16                                  | -33,51                                    | 183,84                                       |
| Dicloroetano      | 10,13                           | 41,42                                  | -34,09                                    | 187,70                                       |
| 2-Metil-2Propanol | 12,47                           | 41,79                                  | -34,92                                    | 193,35                                       |
| 1-Butanol         | 17,33                           | 42,27                                  | -35,98                                    | 200,58                                       |

|                                 |        |       |        |        |
|---------------------------------|--------|-------|--------|--------|
| <b>Acetona</b>                  | 20,49  | 42,46 | -36,41 | 203,57 |
| <b>Etanol</b>                   | 24,85  | 42,65 | -36,84 | 206,51 |
| <b>Metanol</b>                  | 32,61  | 42,87 | -37,32 | 209,90 |
| <b>Acetonitrila</b>             | 35,69  | 42,93 | -37,45 | 210,85 |
| <b>DMSO</b>                     | 46,7   | 43,09 | -37,80 | 213,29 |
| <b>Ácido fórmico</b>            | 51,1   | 43,13 | -37,89 | 213,95 |
| <b>Água</b>                     | 78,36  | 43,29 | -38,25 | 216,49 |
| <b>Formamida</b>                | 108,94 | 43,38 | -38,44 | 217,85 |
| <b>n-metilformamida mistura</b> | 181,56 | 43,47 | -38,64 | 219,26 |

Tabela 9: Resultados teóricos para o  $\beta_{\text{HRS}}$  para o caso estático e para a frequência de 1064,6 nm para os compostos.

| <b>Solventes</b>         | <b>Constante Dielétrica <math>\epsilon</math></b> | <b><math>\beta_{\text{HRS}}</math> 4MP3P Estático</b> | <b><math>\beta_{\text{HRS}}</math> 4MP3P <math>\lambda=1064,6</math> nm</b> | <b><math>\beta_{\text{HRS}}</math> 4NP3P Estático</b> | <b><math>\beta_{\text{HRS}}</math> 4NP3P <math>\lambda=1064,6</math> nm</b> |
|--------------------------|---|---|---|---|---|
| <b>Gás</b>               | 1   | 5,208   | 7,644   | 9,754   | 19,426  |
| <b>Argônio</b>           | 1,43  | 6,707   | 10,062  | 13,065  | 27,496  |
| <b>Heptano</b>           | 1,91  | 7,985   | 12,212  | 14,755  | 30,997  |
| <b>Tolueno</b>           | 2,37  | 8,933   | 13,443  | 16,347  | 34,007  |
| <b>Clorofórmio</b>       | 4,71  | 11,622  | 14,124  | 20,583  | 35,754  |
| <b>CloroBenzeno</b>      | 5,69  | 12,242  | 14,993  | 21,507  | 37,781  |
| <b>Tetraidrofurano</b>   | 7,43  | 13,003  | 14,253  | 22,615  | 36,048  |
| <b>Diclorometano</b>     | 8,93  | 13,462  | 14,583  | 23,270  | 36,804  |
| <b>Dicloroetane</b>      | 10,13   | 13,742  | 14,863  | 23,665  | 37,448  |
| <b>2-Metil-2Propanol</b> | 12,47   | 14,153  | 14,471  | 24,240  | 36,515  |
| <b>1-Butanol</b>         | 17,33   | 14,681  | 14,749  | 24,967  | 37,135  |
| <b>Acetona</b>           | 20,49   | 14,900  | 14,419  | 25,264  | 36,352  |
| <b>Etanol</b>            | 24,85   | 15,115  | 14,508  | 25,555  | 36,544  |
| <b>Metanol</b>           | 32,61   | 15,363  | 14,250  | 25,888  | 35,924  |
| <b>Acetonitrila</b>      | 35,69   | 15,433  | 14,430  | 25,981  | 36,341  |
| <b>DMSO</b>              | 46,7  | 15,611  | 15,210  | 26,219  | 38,145  |
| <b>Ácido fórmico</b>     | 51,1  | 15,659  | 14,775  | 26,283  | 37,131  |
| <b>Água</b>              | 78,36   | 15,846  | 14,438  | 26,530  | 36,328  |



|                                     |        |        |        |        |        |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <b>Formamida</b>                    | 108,94 | 15,948 | 15,603 | 26,661 | 39,026 |
| <b>n-metilformamida<br/>mistura</b> | 181,56 | 16,051 | 15,490 | 26,797 | 38,756 |

Tabela 10: Tabela (A,B e C) de Torções dos compostos 4MP3P e 4NP3P.

| <b>Tabela A</b>                     | <b>O1-C9-C8-C7</b> | <b>O1-C9-C8-C7</b> | <b>C8-C9-C10-C11</b> | <b>C8-C9-C10-C1</b> |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------|----------------------|---------------------|
|                                     | <b>4MP3P</b>       | <b>4NP3P</b>       | <b>4MP3P</b>         | <b>4NP3P</b>        |
| <b>Raio-x</b>                       | 17,83              | 0,54               | 6,84                 | -5,8                |
| <b>Gás</b>                          | 5,86               | 5,86               | 14,09                | 20,69               |
| <b>Argônio</b>                      | 6,04               | -0,01              | 14,6                 | 0,02                |
| <b>Heptano</b>                      | 6,18               | -5,84              | 15                   | -22,4               |
| <b>Tolueno</b>                      | 6,26               | -5,79              | 15,24                | -22,75              |
| <b>Clorofórmio</b>                  | 6,44               | -5,7               | 15,79                | -23,51              |
| <b>Clorobezeno</b>                  | 6,47               | -5,68              | 15,9                 | -28,65              |
| <b>Tetraidrofurano</b>              | 6,5                | -5,66              | 16,03                | -23,83              |
| <b>Diclorometano</b>                | 6,51               | -5,65              | 16,1                 | -28,93              |
| <b>Dicloroetano</b>                 | 6,52               | -5,65              | 16,14                | 28,98               |
| <b>2-Metil-2Propanol</b>            | 6,53               | -5,64              | 16,2                 | -24,07              |
| <b>1-Butanol</b>                    | 6,54               | -5,63              | 16,29                | -24,18              |
| <b>Acetona</b>                      | 6,55               | -5,62              | 16,32                | -24,23              |
| <b>Etanol</b>                       | 6,56               | -5,61              | 16,36                | -24,28              |
| <b>Metanol</b>                      | 6,56               | -5,61              | 16,4                 | -24,33              |
| <b>Acetonitrila</b>                 | 6,56               | -5,6               | 16,41                | -24,35              |
| <b>DMSO</b>                         | 6,57               | -5,59              | 16,44                | -24,39              |
| <b>Ácido fórmico</b>                | 6,57               | -5,59              | 16,45                | -24,4               |
| <b>Água</b>                         | 6,57               | -5,58              | 16,49                | -24,44              |
| <b>Formamida</b>                    | 6,56               | -5,58              | 16,49                | -24,46              |
| <b>n-metilformamida<br/>mistura</b> | 6,57               | -5,57              | 16,51                | -24,49              |

| <b>Tabela B</b>        | <b>C8-C9-C10-C15</b> | <b>C8-C9-C10-C15</b> | <b>C8-C7-C6-C1</b> | <b>C8-C7-C6-C1</b> |
|------------------------|----------------------|----------------------|--------------------|--------------------|
|                        | <b>4MP3P</b>         | <b>4NP3P</b>         | <b>4MP3P</b>       | <b>4NP3P</b>       |
| <b>Raio-x</b>          | -176,07              | 176                  | -179,29            | -171,29            |
| <b>Gás</b>             | -167,3               | -160,95              | -176,61            | -177,11            |
| <b>Argônio</b>         | -166,81              | -179,98              | -176,8             | -180               |
| <b>Heptano</b>         | -166,42              | 159,3                | -176,95            | 176,91             |
| <b>Tolueno</b>         | -166,19              | 158,95               | -177,04            | 176,97             |
| <b>Clorofórmio</b>     | -165,65              | 158,2                | -177,27            | 177,29             |
| <b>Clorobezeno</b>     | -165,65              | 158,05               | -177,32            | 177,42             |
| <b>Tetraidrofurano</b> | -165,41              | 157,88               | -177,37            | 177,56             |
| <b>Diclorometano</b>   | -165,33              | 157,78               | -177,4             | 177,65             |
| <b>Dicloroetano</b>    | -165,29              | 157,72               | -177,42            | 177,64             |

|                                     |         |        |         |        |
|-------------------------------------|---------|--------|---------|--------|
| <b>2-Metil-2Propanol</b>            | -165,22 | 157,62 | -177,45 | 177,74 |
| <b>1-Butanol</b>                    | -165,14 | 157,5  | -177,49 | 177,87 |
| <b>Acetona</b>                      | -165,1  | 157,45 | -177,51 | 177,93 |
| <b>Etanol</b>                       | -165,06 | 157,4  | -177,53 | 178    |
| <b>Metanol</b>                      | -165,02 | 157,35 | -177,55 | 178,07 |
| <b>Acetonitrila</b>                 | -165,01 | 157,33 | -177,55 | 178,1  |
| <b>DMSO</b>                         | -164,97 | 157,29 | -177,57 | 178,15 |
| <b>Ácido fórmico</b>                | -164,97 | 157,28 | -177,57 | 178,17 |
| <b>Água</b>                         | -164,93 | 157,23 | -177,59 | 178,23 |
| <b>Formamida</b>                    | -164,93 | 157,2  | -117,58 | 178,27 |
| <b>n-metilformamida<br/>mistura</b> | -164,91 | 157,18 | -177,59 | 178,31 |

| <b>Tabela C</b>                          | <b>C8-C7-C6-C5</b> | <b>C8-C7-C6-C5</b> | <b>01-C9-C10-C15</b> | <b>01-C9-C10-C15</b> |
|--|--------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
|  | <b>4MP3P</b>       | <b>4NP3P</b>       | <b>4MP3P</b>         | <b>4NP3P</b>         |
| <b>Raio-x</b>                            | 2,25               | 8,14               | 3,97                 | -4,37                |
| <b>Gás</b>                               | 3,66               | 2,97               | 12                   | 18,22                |
| <b>Argônio</b>                           | 3,36               | 0                  | 12,49                | 0,05                 |
| <b>Heptano</b>                           | 3,19               | -3,17              | 12,87                | -19,85               |
| <b>Tolueno</b>                           | 3,09               | -3,1               | 13,1                 | -20,21               |
| <b>Clorofórmio</b>                       | 2,84               | -2,75              | 13,62                | -20,98               |
| <b>Clorobezeno</b>                       | 2,79               | -2,62              | 13,72                | -21,13               |
| <b>Tetraidrofurano</b>                   | 2,74               | -2,47              | 13,85                | -21,31               |
| <b>Diclorometano</b>                     | 2,71               | -2,37              | 13,92                | -21,41               |
| <b>Dicloroetano</b>                      | 2,69               | -2,38              | 13,96                | -21,48               |
| <b>2-Metil-<br/>2Propanol</b>            | 2,65               | -2,28              | 14,02                | -21,57               |
| <b>1-Butanol</b>                         | 2,61               | -2,14              | 14,1                 | -21,69               |
| <b>Acetona</b>                           | 2,59               | -2,07              | 14,14                | -21,75               |
| <b>Etanol</b>                            | 2,57               | -2,01              | 14,17                | -21,8                |
| <b>Metanol</b>                           | 2,55               | -1,92              | 14,21                | -21,86               |
| <b>Acetonitrila</b>                      | 2,55               | -1,9               | 14,22                | -21,87               |
| <b>DMSO</b>                              | 2,53               | -1,84              | 14,25                | -21,92               |
| <b>Ácido fórmico</b>                     | 2,53               | -1,83              | 14,26                | -21,93               |
| <b>Água</b>                              | 2,51               | -1,76              | 14,29                | -21,98               |
| <b>Formamida</b>                         | 2,52               | -1,72              | 14,3                 | -22                  |
| <b>n-<br/>metilformamida<br/>mistura</b> | 2,51               | -1,68              | 14,32                | -22,03               |

Tabela 11: Tabela de ângulos dos compostos 4MP3P e 4NP3P.

| <b>Tabela A</b> | <b>01-C9-C8</b> | <b>01-C9-C8</b> | <b>C8-C9-C10</b> | <b>C8-C9-C10</b> | <b>C8-C7-C6</b> |
|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|
|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|

|                                 | <b>4MP3P</b> | <b>4NP3P</b> | <b>4MP3P</b> | <b>4NP3P</b> | <b>4MP3P</b> |
|---------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>Raio-x</b>                   | 119,97       | 121,21       | 120,19       | 120,21       | 128,41       |
| <b>Gás</b>                      | 121,07       | 122,11       | 119,94       | 118,82       | 127,95       |
| <b>Argônio</b>                  | 121,11       | 121,71       | 118,99       | 119,48       | 127,96       |
| <b>Heptano</b>                  | 121,15       | 122,33       | 118,95       | 118,68       | 127,91       |
| <b>Tolueno</b>                  | 121,17       | 122,39       | 118,93       | 118,65       | 127,9        |
| <b>Clorofórmio</b>              | 121,23       | 122,49       | 118,89       | 118,58       | 127,85       |
| <b>Clorobezeno</b>              | 121,24       | 122,51       | 118,88       | 118,57       | 127,84       |
| <b>Tetraidrofurano</b>          | 121,25       | 122,54       | 118,88       | 118,35       | 127,83       |
| <b>Diclorometano</b>            | 121,26       | 122,55       | 118,87       | 118,54       | 127,82       |
| <b>Dicloroetano</b>             | 121,26       | 122,56       | 118,87       | 118,54       | 127,81       |
| <b>2-Metil-2Propanol</b>        | 121,27       | 122,57       | 118,87       | 118,59       | 127,81       |
| <b>1-Butanol</b>                | 121,28       | 122,58       | 118,86       | 118,52       | 127,8        |
| <b>Acetona</b>                  | 121,28       | 122,59       | 118,56       | 118,51       | 127,79       |
| <b>Etanol</b>                   | 121,28       | 122,6        | 118,86       | 118,51       | 127,79       |
| <b>Metanol</b>                  | 121,29       | 122,6        | 118,86       | 118,51       | 127,78       |
| <b>Acetonitrila</b>             | 121,29       | 122,6        | 118,86       | 118,5        | 127,78       |
| <b>DMSO</b>                     | 121,29       | 122,61       | 118,86       | 118,5        | 127,78       |
| <b>Ácido fórmico</b>            | 121,29       | 122,61       | 118,86       | 118,5        | 127,78       |
| <b>Água</b>                     | 121,29       | 122,62       | 118,86       | 118,5        | 127,78       |
| <b>Formamida</b>                | 121,29       | 122,62       | 118,86       | 118,49       | 127,77       |
| <b>n-metilformamida mistura</b> | 121,29       | 122,62       | 118,85       | 118          | 127,77       |

| <b>Tabela B</b>          | <b>C8-C7-C6</b> | <b>N1-C13-C14</b> | <b>N1-C13-C12</b> | <b>C16-C13-C14</b> | <b>C16-C13-C12</b> |
|--------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
|                          | <b>4NP3P</b>    | <b>4NP3P</b>      | <b>4NP3P</b>      | <b>4MP3P</b>       | <b>4MP3P</b>       |
| <b>Raio-x</b>            | 127,52          | 117,79            | 119,33            | 120,92             | 121,68             |
| <b>Gás</b>               | 129,07          | 119               | 118,86            | 120,71             | 121,32             |
| <b>Argônio</b>           | 127,96          | 119,07            | 118,87            | 120,71             | 121,32             |
| <b>Heptano</b>           | 128,01          | 118,97            | 118,86            | 120,72             | 121,32             |
| <b>Tolueno</b>           | 122,99          | 118,96            | 118,86            | 120,72             | 121,32             |
| <b>Clorofórmio</b>       | 127,94          | 118,93            | 118,86            | 120,72             | 121,31             |
| <b>Clorobezeno</b>       | 127,93          | 118,92            | 118,87            | 120,72             | 121,3              |
| <b>Tetraidrofurano</b>   | 127,92          | 118,91            | 118,87            | 120,73             | 121,3              |
| <b>Diclorometano</b>     | 127,91          | 118,91            | 118,87            | 120,73             | 121,3              |
| <b>Dicloroetano</b>      | 127,9           | 118,9             | 118,87            | 120,73             | 121,39             |
| <b>2-Metil-2Propanol</b> | 127,89          | 118,9             | 118,87            | 120,73             | 121,3              |
| <b>1-Butanol</b>         | 127,88          | 118,89            | 118,87            | 120,73             | 121,29             |
| <b>Acetona</b>           | 127,88          | 118,89            | 118,87            | 120,73             | 121,29             |
| <b>Etanol</b>            | 127,87          | 118,89            | 118,87            | 120,73             | 121,29             |
| <b>Metanol</b>           | 127,87          | 118,89            | 118,87            | 120,73             | 121,29             |

|  |        |        |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| <b>Acetonitrila</b>                      | 127,87 | 118,89 | 118,87 | 120,73 | 121,29 |
| <b>DMSO</b>                              | 127,96 | 118,88 | 121,29 | 120,73 | 121,29 |
| <b>Ácido fórmico</b>                     | 127,86 | 118,88 | 118,87 | 120,73 | 121,29 |
| <b>Água</b>                              | 127,86 | 118,88 | 118,88 | 120,73 | 121,29 |
| <b>Formamida</b>                         | 127,86 | 118,88 | 118,88 | 120,73 | 121,29 |
| <b>n-<br/>metilformamida<br/>mistura</b> | 127,85 | 118,88 | 118,88 | 120,73 | 121,29 |