UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO ACADÊMICO DO AGRESTE
NÚCLEO DE FORMAÇÃO DOCENTE
CURSO DE QUÍMICA - LICENCIATURA

ECTOR VANTWYLY SALES DE OLIVEIRA

ABORDAGEM DO CONTEÚDO DE ÓPTICA NÃO LINEAR PARA O ENSINO SUPERIOR DE QUÍMICA: Elaboração de um material didático

Caruaru
2021

ECTOR VANTWYLY SALES DE OLIVEIRA

ABORDAGEM DO CONTEÚDO DE ÓPTICA NÃO LINEAR PARA O ENSINO SUPERIOR DE QUÍMICA: Elaboração de um material didático

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química - Licenciatura da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Química.

Área de concentração: Ensino de Química.

Orientadora: Profa. Dra. Juliana Angeiras Batista da Silva.

Coorientadora: Profa. Dra. Ana Paula de Souza Freitas.

Caruaru

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Oliveira, Ector Vantwyly Sales de.
Abordagem do conteúdo de óptica não linear para o ensino superior de química: elaboração de um material didático / Ector Vantwyly Sales de Oliveira - 2021.
88f.: il.;30 cm.

Orientador(a): Juliana Angeiras Batista da Silva
Cooorientador(a): Ana Paula de Souza Freitas
TCC (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, CAA, Química - Licenciatura, 2021.
Inclui referências, apêndices.

1. Material didático . 2. Óptica Não Linear . 3. Química Computacional . I. Silva, Juliana Angeiras Batista da II. Freitas , Ana Paula de Souza III. Título.

540 CDD (22.ed.)

ECTOR VANTWYLY SALES DE OLIVEIRA

ABORDAGEM DO CONTEÚDO DE ÓPTICA NÃO LINEAR PARA O ENSINO SUPERIOR DE QUÍMICA: Elaboração de um material didático

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Química-Licenciatura da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Química.

Aprovada em: 21/12/2021.

BANCA EXAMINADORA

_____
Profa. Dra. Juliana Angeiras Batista da Silva (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

_____
Prof. Dr. Sérgio de Lemos Campello (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

_____
Profa. Dra. Roberta Pereira Dias (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esse trabalho em especial ao meu pai (in memoriam) e a minha mãe, que sempre me incentivaram a estudar, e sonharam comigo a conquista do ensino superior.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me concedido forças para concluir não somente este trabalho, mas toda essa etapa de minha vida.

A minha família que me apoiou em tudo e ajudou-me a chegar até aqui. Destaco a minha mãe, que desde a matrícula sempre se mostrou interessada em meu desempenho e na conclusão do curso, sei que esse era um sonho partilhado, não somente meu, mas também dela. Obrigado por lutar comigo.

Aos meus amigos e amigas da universidade, que estiveram comigo nos momentos de alegria e principalmente nos momentos difíceis, sempre nos apoiando e compartilhando as vitórias. Emikael, Daniel, Ayron, Eliwelton, Nayalle e Caline, vocês em especial, estarão marcados em meu livro da vida, nossa amizade é algo pelo qual sou grato a Deus.

Aos meus amigos de fora da universidade, irmãos que estiveram comigo lado a lado, vibrando a cada conquista e dando forças nos momentos de desânimo, obrigado por toda a fraternidade e por deixarem minha vida mais alegre e feliz.

Aos meus professores, em especial a minha orientadora, a professora Juliana Angeiras, que ao longo desses anos, mesmo em meio a pandemia, sempre se mostrou disponível a ajudar e ensinar. Sou grato por ter acreditado em mim e me ajudado a chegar até aqui.

A minha coorientadora, a professora Ana Paula Freitas, que aceitou esse desafio conosco e me ajudou a concluir este trabalho.

Aos professores que por minha vida passaram e mostraram que eu poderia chegar a lugares que eu não achava que fosse possível, não poderia encerrar essa etapa, sem citar o professor Dionísio, da minha oitava série, e a professora Valéria, do ensino médio. Em nome deles, agradeço a todos os outros que me ajudaram a chegar até aqui!

Aos professores examinadores dessa banca, que contribuíram para este trabalho.

As agências de fomento, em especial a PROPESQI, que me ajudou no desenvolvimento de pesquisa acadêmica, culminando justamente neste trabalho de conclusão de curso.

Por fim, e não menos importante, a Universidade Federal de Pernambuco, em especial ao Campus Agreste, que me ajudou a ser um cidadão cada vez mais crítico e com uma visão de mundo diferente.

RESUMO

A óptica não linear (ONL), desde sua descoberta no século XX, vem ganhando bastante espaço no campo da pesquisa. Os efeitos da óptica não linear podem ser observados em diversos tipos de materiais, e podem ser muito importantes para definir a viabilidade e qualidade desse material para aplicações tecnológicas. Nos cursos de química, a ONL tem sido alvo de importantes pesquisas, as quais focam na optimização de materiais moleculares que apresentam propriedades de óptica não linear. Dessa forma, este trabalho buscou contribuir para ampliar a disponibilidade de materiais na língua portuguesa sobre óptica não linear que tratem de seus fundamentos e sua relação com a química. Esta é uma pesquisa de natureza aplicada e bibliográfica, pois inicialmente verificou a disponibilidade de material didático textual para abordagem do conteúdo de ONL associado à Química em periódicos nacionais. A partir do levantamento bibliográfico observou-se nas fontes pesquisadas, Scielo e BDTD, que existem poucos materiais didáticos disponíveis que tratem de aplicações do conteúdo de óptica não linear para a química, foram encontrados apenas 9 materiais na BDTD. Foi, portanto, elaborado um material que possa ser útil como material didático, apresentando os princípios básicos da ONL e como obter propriedades relevantes por meio da modelagem computacional que possa auxiliar no *design* de novos compostos. O material didático proposto está apresentado no formato de um artigo científico, que, de forma concisa e objetiva, busca trazer os aspectos gerais do conteúdo, com um breve histórico da ONL, aspectos teóricos do tema, modelagem computacional e uma abordagem teórica acerca de diversos sistemas químicos com propriedades ONL. Contribuindo assim para a ampliação de recursos didáticos disponíveis da aplicação química do conteúdo proposto, o que fomenta ainda mais as pesquisas na área. Espera-se que tal material possa ser publicado e disponibilizado para a comunidade científica.

Palavras-chave: Material didático. Óptica não linear. Química Computacional.

ABSTRACT

Nonlinear optics (ONL), since its discovery in the 20th century, has been gaining much space of research. The effects of nonlinear optics can be observed in different materials and can be very important to define the viability and quality of this material for technological applications. In chemistry courses, ONL has been the target of essential research, which focuses optimizing molecular materials with non-linear optical properties. Thus, this work seeks to identify the availability of materials on non-linear optics that address its fundamentals and its relationship with chemistry in the SciELO platforms and in the Brazilian digital library of theses and dissertations (BDTD) and develop a teaching material that can address good part of the theoretical field of nonlinear optics. This is an applied and bibliographic research, as it initially verified the availability of textual teaching material to approach the content of non-linear optics associated with Chemistry in national journals. From the bibliographical survey, it was observed in the researched sources, SciELO and BDTD, and there are few teaching materials available that deal with applications of the content of non-linear optics for chemistry, that when the research was completed, only 9 materials were found in the BDTD. Therefore, a material that can be useful as teaching material was elaborated, presenting the basic principles of non-linear optics and how to obtain relevant properties through computational modeling that can help in the design of new compounds. The proposed teaching material is presented in the form of a scientific article, which, in a concise and objective way, seeks to bring the general aspects of the content, with a brief history of non-linear optics, theoretical aspects of the topic, computational modeling and a theoretical approach about of various chemical systems with ONL properties. Thus, contributing to the expansion of didactic resources available for the chemical application of the proposed content, which further encourages research in the area. It is hoped that such material can be published and made available to the scientific community.

Keywords: Teaching material. Non-linear optics. Computational Chemistry.

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	**9**
2	**OBJETIVOS**	**10**
2.1	OBJETIVO GERAL	10
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
3	**REFERENCIAL TEÓRICO**	**11**
3.1	CONTRIBUIÇÕES DA INICIAÇÃO CIENTÍFICA PARA O DISCENTE	11
3.2	A PRODUÇÃO DE MATERIAL DIDÁTICO	14
3.3	INTRODUÇÃO À ÓPTICA NÃO LINEAR	16
3.4	A QUÍMICA COMPUTACIONAL: APLICAÇÃO À ÓPTICA NÃO LINEAR	23
4	**METODOLOGIA**	**25**
4.1	CLASSIFICAÇÃO DA PESQUISA	25
4.2	CAMPO DE PESQUISA	25
4.3	COLETA DE DADOS	26
4.4	ANÁLISE DOS RESULTADOS	26
4.5	CONSTRUÇÃO DE UM ARTIGO CIENTÍFICO	26
5	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	**28**
5.1	ANÁLISE DOS RESULTADOS ENCONTRADOS COM A REALIZAÇÃO DA PESQUISA BIBLIOGRÁFICA	28
5.2	PROPOSTA DE MATERIAL DIDÁTICO NA FORMA DE UM ARTIGO CIENTÍFICO	34
6	**CONCLUSÕES**	**75**
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	**76**
	APÊNDICE: Informações suplementares	**79**

1 INTRODUÇÃO

A óptica não linear (ONL) vem se tornando um campo de pesquisa muito importante desde sua descoberta no século XX com os avanços nos estudos sobre radiação laser, já que os efeitos não lineares são observados em altas intensidades de luz, que caracteriza a óptica não linear. Sendo assim, a ONL pode ser "considerada como o estudo da interação da luz intensa do laser com a matéria" (ROS, 2008, p. 375). Os efeitos não lineares podem ser observados em diversos tipos de materiais, isso pode ser determinante na qualidade que determinado material apresenta para aplicações tecnológicas. Portanto, moléculas e diversos materiais podem ser otimizados de tal forma que essas propriedades levem a dispositivos mais eficientes.

Sendo assim, a otimização de materiais moleculares com propriedades de óptica não linear específicas tem sido uma área de pesquisa tanto experimental quanto teórica de relevância para aplicações em nanotecnologia. Diversos grupos de moléculas vêm sendo alvo de pesquisas por grupos experimentais e teóricos, tendo em vista a necessidade de materiais com propriedades ONL para aplicações em optoeletrônica e fotônica (OLIVEIRA *et al.*, 2020; NALWA, 2000; PASCHOAL; SANTOS, 2016; SUPONITSKY; TAFUR; MASUNOV, 2011; SINGER *et al.,* 1989).

Entretanto, durante minha participação em um grupo de pesquisa como aluno de iniciação científica percebi que há poucos recursos bibliográficos na língua portuguesa sobre óptica não linear, que tratem os fundamentos e sua relação com a química, o que o torna menos acessível aos estudantes de química em um primeiro momento.

Diante disto, realizou-se uma pesquisa bibliográfica de trabalhos que tratem dos fundamentos de ONL e sua relação com a química nas plataformas SciELO e na biblioteca digital brasileira de teses e dissertações (BDTD). Embora esse tema não faça parte dos componentes curriculares obrigatórios dos cursos de química, seja licenciatura ou bacharelado, propôs-se a partir da realidade encontrada nos bancos de dados elaborar uma proposta de material didático sobre óptica não linear acessível para estudantes de química do ensino superior. Esta é uma área que pode ser bastante explorada nos cursos de química a partir do desenvolvimento de projetos científicos, o que contribui para a ciência do país, em particular, com o desenvolvimento de novos materiais com propriedades relevantes para aplicações em eletrônica, sensores e biomateriais. Sua relevância também está na sua interdisciplinaridade, podendo ser explorados conceitos comuns às áreas de química, física, matemática, bioquímica etc.

Além do mais, diversos grupos de pesquisa, teóricos e experimentais, tem investigado a aplicação da óptica não linear em sistemas químicos. Um exemplo bem recente cujo estudo vem sendo desenvolvido por um estudante de Química de Iniciação Científica, é do grupo de pesquisa de química computacional, da Universidade Federal de Pernambuco no Campus do Agreste. Neste estudo, os efeitos do solvente nas propriedades de óptica não linear, através de métodos de química computacional, em uma série de compostos aromáticos derivados poliênicos, cujas moléculas apresentam diferentes grupos doador (*D*) e aceitador (*A*) de elétrons vem sendo investigados (OLIVEIRA *et al.*, 2020).

Diante do exposto, pensou-se na seguinte questão de pesquisa: Qual a disponibilidade de materiais na língua portuguesa sobre óptica não linear que tratem de seus fundamentos e sua relação com a química nas plataformas SciELO e na biblioteca digital brasileira de teses e dissertações?

Devido à relevância do tema, esta pesquisa buscou contribuir para ampliar a disponibilidade de materiais na língua portuguesa sobre óptica não linear que tratem de seus fundamentos e sua relação com a química.

Ao longo deste trabalho de conclusão de curso foram descritos os objetivos gerais e específicos, o referencial teórico, que se baseia na fundamentação teórica da óptica não linear, sua aplicação em química e um tópico em específico sobre a produção de material didático. Também está descrita a metodologia adotada para o desenvolvimento dessa pesquisa, que aborda qual o tipo de pesquisa, o campo investigado, a coleta de dados e os meios de análise de resultados. Algumas análises bem como o material produzido serão descritos em seguida. Na seção das conclusões são apresentadas as considerações finais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Contribuir para ampliar a disponibilidade de materiais na língua portuguesa sobre óptica não linear que tratem de seus fundamentos e sua relação com a química.

2.2 Objetivos Específicos

- Identificar a disponibilidade de material didático textual para abordagem do conteúdo de óptica não linear associado à Química em plataformas nacionais, SciELO e BDTD;

- Elaborar um artigo científico que possa servir de material didático sobre óptica não linear, relações das propriedades com a estrutura química e modelagem computacional para alunos de Química do ensino superior.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Contribuições da iniciação científica para o discente

A iniciação científica é um dos tripés sob os quais o ensino superior está sustentado no Brasil, a lei 9.394 que especifica as Diretrizes e Bases da Educação Nacional (LDB) estabelece no artigo 43, inciso terceiro, que a educação superior tem por finalidade "incentivar o trabalho de pesquisa e investigação científica, visando o desenvolvimento da ciência e da tecnologia e da criação e difusão da cultura, e, desse modo, desenvolver o entendimento do homem e do meio em que vive" (BRASIL, 1996, p. 14). Dessa forma, entendemos que a pesquisa é uma parte fundamental do ensino superior em todas as áreas, podendo ser um agente transformador na formação humana e científica do indivíduo, possibilitando novas formas de saberes específicos que auxiliarão em um melhor entendimento do meio em que vive.

Segundo Lemos (2010, p. 91) a iniciação científica pode ser definida como "um instrumento que permite introduzir os alunos de graduação na pesquisa científica, sendo um instrumento de apoio teórico e metodológico à realização de um projeto que contribua na formação profissional do aluno".

Sendo assim, a iniciação científica (IC) mostra-se de fundamental importância para o estudante, pois ela auxilia na construção do pensamento crítico e científico, no aprofundamento de determinados saberes que não são abordados na grade curricular do curso, na produção científica do discente e docente e pode abrir portas para o futuro acadêmico do aluno pesquisador, auxiliando na inserção deste em programas de pós-graduação.

Entretanto, no ambiente universitário, muitos estudantes ao iniciarem na educação superior, desconhecem as possibilidades de atuar em projetos de pesquisas específicos de determinadas subáreas de seus cursos, bem como da possibilidade de obterem bolsas para desenvolver esses projetos e tampouco sabem a importância para a sua formação acadêmica e profissional (FACHINE; NASCIMENTO, 2008). São nesses projetos, que os alunos se empenham em desenvolver suas pesquisas, junto a seu orientador, possibilitando a eles, uma melhor formação acadêmica, trabalhando em específico, aquele que é um dos tripés do ensino superior no Brasil. A pesquisa é, portanto, uma base da formação acadêmica sob a qual o

estudante universitário deve se basear, e é formando alunos pesquisadores que o ensino superior contribuirá diretamente com o desenvolvimento tecnológico e educacional do país.

Diante disso, é de extrema necessidade que o investimento em pesquisa seja alto, pois dessa forma, aumenta-se a produção científica, resultando em um país com mais e melhores postos de trabalho e com um grande desenvolvimento tecnológico e científico, o que contribui para o avanço da sociedade como um todo.

No caso do Brasil, há alguns órgãos que apoiam e investem em projetos de pesquisa nas universidades, como o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), estes órgãos atuam para o crescimento da produção científica no país, auxiliando na formação de novos pesquisadores. Segundo relatórios da Clarivate (2017) apresentados a CAPES, o Brasil é o 13º em todo mundo na produção de publicação de pesquisas, dados relacionados ao período de 2011 a 2016, ampliando o seu impacto científico a nível mundial.

Nas universidades, as pesquisas são desenvolvidas pelos professores, os quais são responsáveis pela submissão, coordenação de projetos e orientação dos alunos que fazem parte da iniciação científica, do mestrado e doutorado, desenvolvendo um papel muito importante nos cursos universitários, não sendo diferente nos de formação de professores.

De acordo com Freire (2002, p. 14), “não há ensino sem pesquisa e pesquisa sem ensino”, neste sentido, a pesquisa não estaria ligada apenas ao ensino superior, pois esse não é um acréscimo ao ato de ensinar, mas pesquisar faria parte da própria definição de ensinar. É preciso que em sua formação permanente, o professor, de qualquer nível escolar, se perceba como pesquisador e assuma a dimensão da pesquisa com os estudantes, pois, ao ensinar, o professor sempre está aprendendo e possibilitando o surgimento de novas descobertas científicas.

Portanto, todo professor deve ser, em sua essência, também um pesquisador. Daí surge essa necessidade dos estudantes do ensino superior, que atuam em cursos de formação docente, serem incluídos no universo da pesquisa científica, para construir esse lado que deve ser latente em todo professor, que é o de pesquisador, visto que o “ensinar não é transferir conhecimento, mas criar as possibilidades para sua própria produção ou a sua construção” (FREIRE, 2002, p. 21).

Além disso, os programas de pesquisa também apresentam uma característica importante, que é a possibilidade de abordar temáticas que são interdisciplinares, garantindo ao estudante um leque maior de conhecimento. Um exemplo disso é a pesquisa desenvolvida por um grupo da Universidade Federal de Pernambuco que estudou o efeito solvente nas

propriedades ópticas não lineares de derivados poliênicos (OLIVEIRA *et al.,* 2020). Embora a óptica não linear, não esteja nas matrizes curriculares dos cursos de química, é uma área que pode ser bastante explorada, visto a possibilidade de estudar certas propriedades em diferentes materiais e sistemas químicos, contribuindo para o desenvolvimento de novas tecnologias.

A interdisciplinaridade, outrora percebida em diversos grupos de pesquisa, é também parte fundamental da formação docente, como bem descreve o parecer CNE/CES 1303/2001, que estabelece as diretrizes curriculares para os cursos de química, bacharelado e licenciatura plena, o qual ressalta a importância da relação com áreas afins como apresentado a seguir:

> O Licenciado em Química deve ter formação generalista, mas sólida e abrangente em conteúdos dos diversos campos da Química, preparação adequada à aplicação pedagógica do conhecimento e experiências de Química e de áreas afins na atuação profissional como educador na educação fundamental e média. (BRASIL, 2001, p. 4)

Portanto, o parecer destaca a importância de uma formação sólida em diversos campos da química e em áreas afins, ressaltando a importância da interdisciplinaridade entre a química e outras ciências. O parecer também estabelece os conteúdos básicos, e, além da química, relaciona a física e a matemática, áreas que são comuns à química e são essenciais para desenvolver o conhecimento químico.

A interdisciplinaridade pode ser percebida principalmente no período de graduação do aluno na iniciação científica, quando diversos referenciais teóricos que não fazem parte da bibliografia da matriz curricular obrigatória, servem de base para o desenvolvimento de pesquisas correlacionadas com outras ciências afins. Destaca-se, então, a interdisciplinaridade, como um possível benefício das iniciações científicas nos cursos de formação docente.

Por conseguinte, as diversas pesquisas elaboradas por alunos de iniciação científica, podem contribuir de forma direta na sua formação docente. Alguns trabalhos publicados atestam efeitos positivos da iniciação científica nos alunos dos cursos de química, sejam eles bacharelado, licenciatura ou industrial (FACHINE; NASCIMENTO, 2008; MARQUES; SOUZA, 2011; LEMOS *et al.,* 2010).

Para fazer parte de um projeto de pesquisa na universidade, o aluno precisa inicialmente buscar um professor orientador, que esteja alinhado à área de interesse dele de desejo do estudante. Geralmente as pesquisas iniciam-se com um levantamento bibliográfico e um estudo sistemático desses referenciais associados à temática em estudo, para depois partir para o desenvolvimento do projeto, que, a depender da área, pode ser de natureza

experimental ou teórica. Ao final, os resultados da pesquisa devem ser expostos em formato de uma monografia, relatório e/ou artigo científico, que conterá uma fundamentação teórica, os resultados obtidos acompanhados de discussões e as conclusões acerca da pesquisa. Trata-se de um processo que requer de aluno e professor, estudo e dedicação.

Nesse contexto, uma boa fundamentação teórica parte de bons referenciais utilizados, portanto, uma pesquisa e análise devem ser realizadas para escolher os referenciais necessários para fundamentar a pesquisa ou o trabalho. Diversos tipos de materiais bibliográficos podem servir de base teórica, como artigos científicos e os livros didáticos, a partir dos quais deve-se analisar a quantidade de material disponível e a qualidade dele. Os próprios projetos de pesquisa geralmente findam com a elaboração de um artigo científico, que pode servir de material didático para outros projetos correlacionados.

3.2 A produção de material didático

No contexto das relações de ensino e aprendizagem, a produção de material didático surge como uma parte fundamental da formação dos professores, tratando-se de um recurso de ensino que possibilita ao professor, de modo autônomo e flexível, a elaboração desses recursos, podendo focar em diversas propostas curriculares (BORGES; FONSECA, 1999)

Dessa forma, é importante que os professores estejam preparados para trabalharem a sua criatividade, através de seus saberes, quando os materiais didáticos comuns da escola ou universidade não conseguirem cumprir com os objetivos de ensino e aprendizagem. Isto também deve ser algo presente no ensino superior, um ambiente bem mais plural, em que os estudantes entram em contato com diversas linhas de pesquisa comum ao seu curso.

Particularmente no caso dos cursos de química, alguns estudantes de iniciação científica, podem esbarrar nas dificuldades de encontrar referenciais bibliográficos (o levantamento bibliográfico é parte fundamental de um projeto de pesquisa), devido à escassez de artigos e livros em língua portuguesa que abordem a temática de determinada linha de pesquisa, entre outros fatores limitantes. Essa escassez pode ser minimizada com as pesquisas e posteriormente os artigos elaborados e publicados que aumentam a quantidade de referenciais e materiais didáticos disponíveis sobre a temática. A produção de artigos nesse caso surge como uma produção de material didático, para um público-alvo específico do ensino superior.

Sendo assim, os futuros professores, precisam estar preparados para as dificuldades encontradas no ensino básico e superior, principalmente no que tange a produção de material didático e a utilização de novas metodologias. Mas, infelizmente segundo Borges e Fonseca (1999, p. 3) “a formação inicial não prepara o professor para desenvolver materiais didáticos. Ele descobre que terá que aprender com sua própria experiência”.

Como o professor é o agente principal na produção de material didático, ele deve ter um perfil atualizado com aquilo que há de mais moderno, acompanhando o desenvolvimento tecnológico e científico, buscando sempre se manter informado e em constante formação, para que possa ter o domínio dos conteúdos que deseja trabalhar e dos objetivos de suas estratégias e do que ele espera que seus alunos devam alcançar. Além do mais, é necessário que o professor, como autor da proposta, tenha uma estratégia metodológica, que também deve estar apropriada ao público-alvo do material didático proposto, portanto deve-se conhecer o público, para melhor escolher a abordagem que será utilizada.

De acordo com alguns autores o processo de elaboração e estruturação de um material didático pode ser definido em três partes: primeiro uma fase de preparação da equipe, onde os participantes buscarão de forma detalhada descrever as características do material a ser desenvolvido. A segunda é a de projeto e desenvolvimento, nesta fase os participantes irão definir o tema e o projeto material, junto com um desenvolvimento curricular. A terceira e última fase é a de avaliação, onde será revisada toda a produção e pode ser feita uma reelaboração do material pela equipe (BORGES; FILOCRE; GOMES, 1996).

Essas etapas de elaboração de material didático podem variar conforme o tipo de material a ser trabalhado, um dos tipos de materiais didáticos, que é amplamente utilizado no ensino superior são os próprios artigos científicos, que, junto com os livros didáticos, ajudam nas discussões em aula, norteando o conteúdo trabalhado, e podem servir de base teórica para pesquisas e demais trabalhos acadêmicos. Muitos artigos ajudam a aprofundar determinados conteúdos, ou até mesmo, conhecer áreas afins. No caso da óptica não linear com aplicação em química, que, embora não se tenha muitos livros que tragam essa abordagem, principalmente na língua portuguesa, existem alguns materiais que trazem essa aplicação química na óptica não linear de modo mais claro e objetivo, servindo de base para esse ser um conteúdo mais explorado nos cursos de química, seja em projetos de pesquisa, extensão, dentre outros. Portanto, produzir um artigo que traga uma abordagem que ainda carece de bons referenciais teóricos, atuais e nacionais, como é o caso da aplicação da óptica não linear na química, aumenta a gama de materiais didáticos disponíveis, resultando em uma ampliação dos estudos na área.

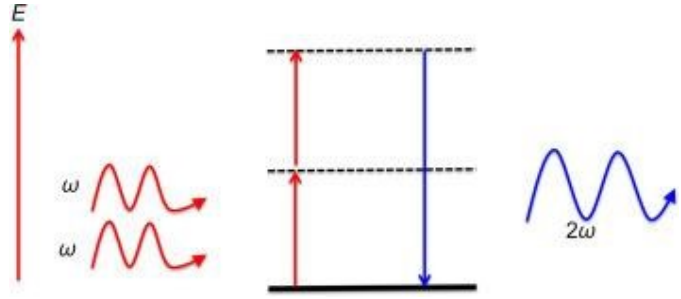
3.3 Introdução à óptica não linear

Durante a época em que os lasers estavam sendo desenvolvidos, os pesquisadores utilizavam vários modelos com energia e frequências diferentes na realização de pesquisas ou aplicações comerciais. Entretanto, desenvolver um laser com um comprimento de onda específico não era uma tarefa muito fácil. Um dos métodos de conversão de frequência mais utilizados se baseava no uso de materiais com características de óptica não linear (ONL), particularmente, os cristais de materiais que apresentavam características não lineares, como o Nd:YAG (Granada de ítrio e alumínio dopada com neodímio).

Então, após a descoberta dos primeiros lasers, na década de 60, é que, de fato, a óptica não linear surge como objeto de estudo na ciência. O início dos estudos em ONL se deu com a descoberta da geração do segundo harmônico por Franken *et al.* (1961), responsáveis pelo primeiro artigo publicado sobre a temática, em que os autores observaram o efeito de geração de harmônicos ópticos. Na experiência, foi incidido um feixe de luz em um cristal transparente, e obteve-se um feixe com comprimento de onda que era metade do incidente. No caso da óptica linear isso não seria possível. Esta característica se baseia na conversão de dois fótons incidentes em um fóton com a energia que é o dobro do incidente, sendo essa a primeira característica não linear observada.

O processo não linear pode ser representado por meio de um diagrama de níveis de energia (figura 1), onde estão representadas as frequências incidente e emitida, obtida como 'resposta', ao se incidir a luz no material.

Figura 1: Diagrama do nível de energia da geração de um segundo harmônico.



Fonte: https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/harmonic-generation

A linha base desse diagrama representa o estado fundamental e as linhas tracejadas representam os estados virtuais, neste caso, observamos dois fótons de frequência ω, que são absorvidos e um fóton de frequência 2ω é gerado a partir dos primeiros.

Entretanto, os efeitos não lineares, para que sejam observados dependem de uma alta intensidade de luz, normalmente somente a luz laser é intensa o suficiente para modificar algumas propriedades ópticas de certos materiais (BOYD, 2007)

Existem vários processos ópticos não lineares, e através desses processos, ou seja, utilizando luz de alta intensidade, podem-se obter lasers com frequências mais específicas, para usos tecnológicos.

Uma forma de descrever os efeitos ópticos não lineares é através da polarização não linear, que pode ser expressa da seguinte forma:

$$P(t) = \epsilon_0\{\chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3 + \cdots\}. \quad (1)$$

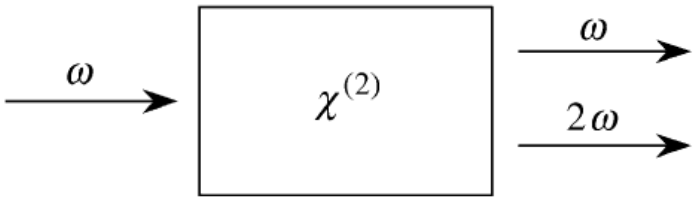
Na equação 1, os diferentes termos da polarização não linear, estão relacionados com as diferentes respostas da interação da luz com a matéria, em que E (t) está relacionado ao campo elétrico, o termo $\chi^{(1)}$está relacionado com os processos de óptica linear, como absorção, refração linear etc. Ainda temos os termos de ordem superior, como $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$, que são grandezas de segunda e terceira ordens, respectivamente, e são conhecidas particularmente como susceptibilidade óptica não linear (BOYD, 2007). Esse segundo termo da série $[\chi^{(2)}E^2(t)]$ é o termo que origina a geração do segundo harmônico, e o terceiro termo $[\chi^{(3)}E^3]$ está ligado a processos de geração de um terceiro harmônico, efeito kerr, absorção de dois fótons etc. Essa expansão da polarização evidenciada na equação 1, pode ser utilizada em uma equação de ondas (eq. 2) auxiliando no estudo dos efeitos não lineares.

$$\nabla^2\tilde{E} - \frac{n^2}{c^2}\frac{\partial^2\tilde{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2}\frac{\partial^2\tilde{P}^{NL}}{\partial t^2}. \quad (2)$$

Essa é uma equação de onda dirigida, ou seja, não é uma equação homogênea. O lado esquerdo representa a propagação da luz no vácuo e no lado direito a interação da luz com a matéria, com a polarização $\tilde{P}^{NL}$ que está associada à resposta não linear. Os termos *c*, *n* e *t* são, respectivamente, a velocidade da luz no vácuo, o índice de refração linear e o tempo. O nabla (∇) é um operador diferencial vetorial, o E está relacionado à intensidade do campo elétrico.

Analisando a não linearidade de segunda ordem, podemos imaginar um meio com característica de óptica não linear, descrito como $\chi^{(2)}$ (figura 2), onde uma radiação ω é incidida e como o resultado da interação da radiação com a matéria, pode-se produzir tanto radiação em ω como em 2ω.

Figura 2: Geração de Segundo Harmônico



Fonte: (BOYD, 2007)

Pode-se descrever o campo ω de modo harmônico, cujo feixe de laser tem intensidade de frequência ω e é incidido em um cristal com valor de $\chi^{(2)}$ diferente de zero.

A expressão da polarização não linear que define esse meio (eq. 1) pode ser descrita da seguinte forma:

$$P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^{(2)}(t), \tag{3}$$

em que $E^{(2)}(t)$ é a intensidade do campo elétrico e ϵ_0 é a permissividade no espaço livre. Essa equação pode ser reescrita para uma relação de segunda ordem, ficando da seguinte forma:

$$P^{(2)} = 2\,\epsilon 0 \chi^{(2)}\, EE^{*} + \left(\epsilon 0 \chi^{(2)} E^{2} e^{-i2\omega t} + c.c.\right), \tag{4}$$

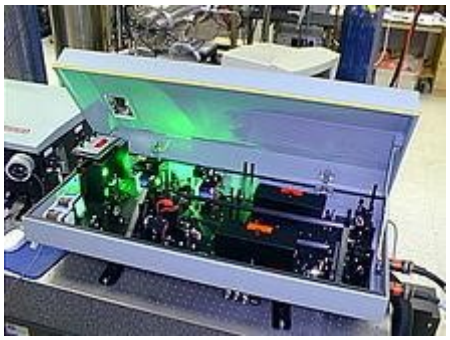
em que os novos termos que surgem com o E^{*} é a intensidade do campo relacionada com o complexo conjugado, representado por $c.c$.Também observamos nessa expressão a potência "i" que se apresenta como um número imaginário.

Esse primeiro termo da expressão (eq. 4) é um termo de retificação óptica, em que não se tema geração de uma onda eletromagnética, pois a segunda derivada desse termo é zero. Neste sentido, quando se incide luz com frequência ω, obtém-se luz em um campo elétrico

estático (BOYD, 2007). O segundo termo é a geração de segundo harmônico, relacionado à geração de luz com frequência 2ω, cujo termo de polarização nessa frequência de 2ω leva à geração de radiação com o dobro da frequência incidida.

A geração de segundo harmônico é utilizada nos lasers principalmente quando se deseja converter a frequência fixa da radiação incidente, em uma frequência que esteja em uma região espectral diferente, como no laser do tipo Nd:YAG (figura 3), que é um cristal composto de óxido de ítrio e alumínio dopado com neodímio, que, apesar de operar no infravermelho, tem sua frequência convertida para o espectro visível através da geração de segundo harmônico (BOYD, 2007). Esse cristal normalmente opera em 1.064 nm com uma geração de radiação com um comprimento de onda de 532 nm.

Figura 3: Laser Nd: YAG emitindo radiação através da geração de segundo harmônico, com comprimento de onda de 532 nm na região do espectro visível referente a luz verde.



Fonte:https://en.wikipedia.org/wiki/Nd:YAG_laser

Lasers desse tipo já trazem consigo um cristal que permite a conversão da luz no infravermelho, como no exemplo supracitado de 1.064 nm, para a região do verde em 532 nm. Esses lasers também podem apresentar duas saídas, uma para a radiação com frequência ω e outra para o segundo harmônico, que é a radiação com frequência 2ω.

Quando se fala na interação de um campo eletromagnético com um determinado material, nos processos ópticos não lineares alguns efeitos podem se tornar evidentes, e como estamos nos referindo à interação da radiação com a matéria, a química está diretamente relacionada, visto que diferentes materiais podem apresentar propriedades diferentes, a depender de sua composição e estrutura.

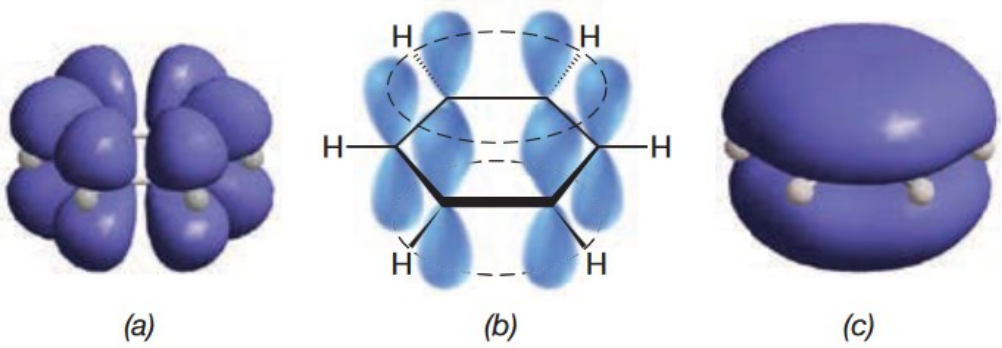
Alguns conjuntos de moléculas, em específico, podem apresentar algumas características ópticas não lineares, como moléculas orgânicas com um sistema de elétrons conjugados, que pode estar localizado em alguma região da molécula ou estendido ao longo de cadeias poliméricas (CÉSAR; PROCÓPIO, 2009). Nessas moléculas, quando há a

interação da radiação eletromagnética de alta intensidade, é induzida a transferência de carga entre estados eletrônicos, localizados em regiões diferentes da molécula. Gera-se, então, uma polarização que favorece o surgimento de algumas propriedades relevantes para a ONL, como a polarizabilidade $\alpha(0)$ e as primeiras e segundas hiperpolarizabilidades $\beta(0)$ e $\gamma(0)$ (CÉSAR; PROCÓPIO, 2009).

A primeira hiperpolarizabilidade está fortemente ligada as respostas ópticas não lineares, e ela é significativamente influenciada pela extensão da deslocalização de elétrons-π, as forças dos grupos doadores e aceitadores e a conformação. (OLIVEIRA *et al*., 2020)

Os compostos orgânicos são formados por átomos de carbono e hidrogênio, principal característica dessa classe de compostos. Diferentes modelos e teorias podem ser utilizados para explicar os diferentes tipos de ligação química encontrados entre os átomos nesses compostos. Por exemplo, na figura 4 está mostrada uma representação do anel benzênico, em que cada átomo de carbono pode ser representado pelo conceito da hibridização, nesse caso, do tipo sp^2, com um orbital *p* que é perpendicular ao plano molecular (figura 4(b). Para esse sistema, o conceito de ressonância é utilizado como forma de explicar a maior estabilidade desse composto em relação ao modelo do respectivo composto com duplas ligações alternadas, uma vez que a deslocalização eletrônica por toda a molécula do benzeno leva a uma maior estabilização (figura 4(c)) (SOLOMONS *et al.*, 2016).

Figura 4: Representação do anel benzênico: (a) 6 átomos de carbonos hibridizados, cada carbono com um orbital p. (b) Orbitais p com orientação perpendicular a molécula. (c)

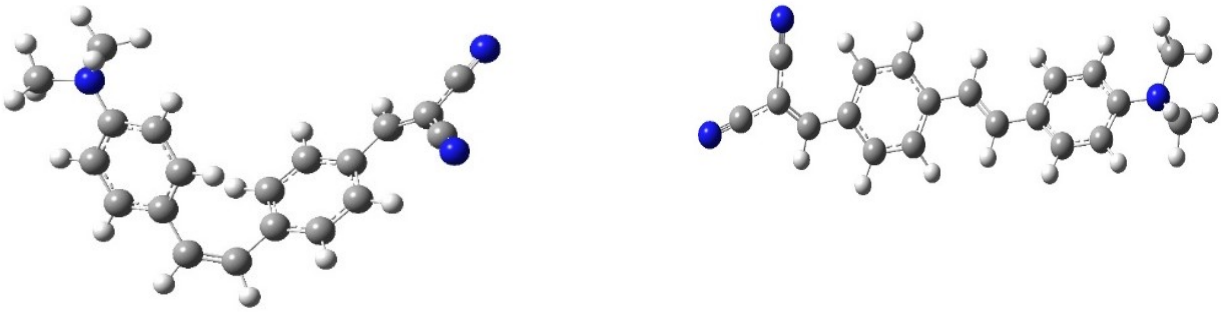


Fonte: (SOLOMONS *et al.*, 2016)

Em situações em que a incidência de radiação eletromagnética é forte o suficiente para deformar a nuvem eletrônica de determinados compostos, como no caso da luz laser, os

efeitos ópticos não lineares podem começar a surgir. Assim, quanto maior for a nuvem eletrônica, maior liberdade para que estas sejam deformadas, consequentemente, gerando melhores respostas não lineares. Um exemplo de molécula orgânica que apresenta características ópticas não lineares é a 4-[N,N-dimetilamino)-4'-(2,2-dicianovinil) estilbeno]), estudada em um projeto de iniciação científica, que analisou o efeito solvente nas propriedades ONL em moléculas que contêm grupos aceitadores cianovinílicos, previamente sugeridos para a incorporação em moléculas voltadas para óptica não linear (OLIVEIRA *et al.*, 2020). Foram avaliados os estereoisômeros *cis* e *trans* da molécula (figura 5(a) e (b)) e observou-se que diferentes conformações podem influenciar diretamente nas propriedades de primeira e segunda hiperpolarizabilidade, a serem discutidas posteriormente.

Figura 5: Estrutura molecular obtidas com o nível MP2/6-31+G*. estereoisômeros *cis* e *trans* da molécula.



(a) Molécula *cis* (b) Molécula *trans*

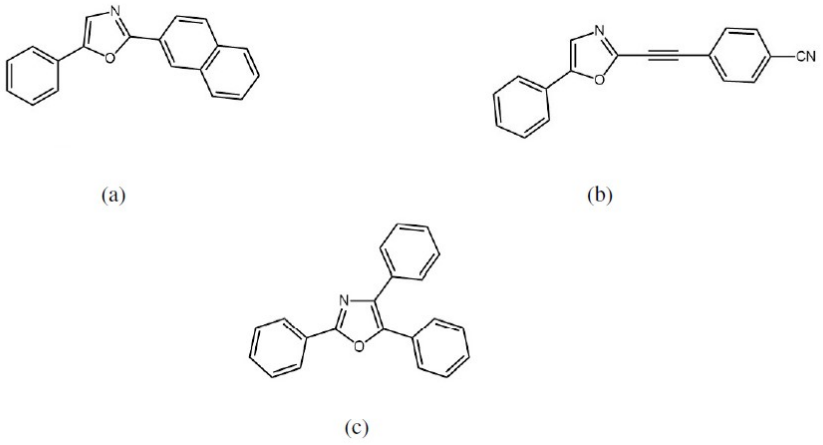
Fonte: OLIVEIRA *et al.*, 2020.

A molécula com isomeria *trans* apresenta uma distância maior entre seu grupo doador-aceitador, o que resulta em um aumento do seu momento de dipolo e, consequentemente, apresenta valores de hiperpolarizabilidades mais significativos. A angulação que podemos notar ao analisar a figura 5a na molécula com conformação *cis*, diminui a distância entre os grupos doadores e aceitadores (OLIVEIRA *et al.*, 2020). Percebemos que a liberdade para deformação da nuvem eletrônica na molécula com isomeria trans é maior, bem como a distância entre os dipolos também, o que também justifica maiores valores de β e α.Abegão (2017) destaca que a planaridade e a inclusão de grupos aceitadores e doadores de elétrons na estrutura molecular pode influenciar na amplitude da resposta óptica não linear. Portanto,

moléculas que apresentam grupos doadores (D) e aceitadores (A) de elétrons, quando intercalados por elétrons π-conjugados, apresentam valores melhores de β.

Moléculas de cadeias grandes conjugadas podem fornecer melhores respostas ópticas não lineares, isto faz com que estas sejam bastante estudadas, porém, isso não quer dizer que moléculas cuja estruturas conjugadas com menor comprimento de conjugação, não apresentam propriedades de ONL satisfatórias para aplicações ou desenvolvimento de dispositivos. Um exemplo são os marcadores orgânicos fluorescentes via absorção de dois fótons feitos a partir de compostos do tipo oxazóis di- ou tri-substítuidos, que como podem ser observados na figura 6, estes apresentam uma cadeia relativamente curta (ABEGÃO, 2017).

Figura 6: Exemplos de compostos orgânicos com estruturas conjugadas relativamente curtas. Oxazol a) di-substituído sem grupo de doadores ou aceitadores laterais, b) di-substituído com grupo de doadores laterais e c) tri-substituído sem grupo de doadores ou aceitadores.



Fonte: (ABEGÃO, 2017, p. 31)

A família dos oxazóis, os quais pertencem as moléculas da figura 6, representam compostos orgânicos heterocíclicos aromáticos, estes são bastante utilizados como base para a produção de corantes. A presença dos grupos substituintes, como doadores e aceitadores de elétrons, e a possibilidade de torsões da geometria molecular, afetam a extensão da nuvem eletrônica e, consequentemente, as respostas ópticas não lineares. Ainda na família dos oxazóis, Oliveira (2018) estudou a química dos derivados do 1,3,4- Oxidiazol, que são formados a partir de um heterociclo de cinco membros, os quais, além de ter aplicações no desenvolvimento de corantes, também são aplicados na síntese de fármacos e produção de polímeros. O grupo oxidiazol pode ser útil em displays, sensores dispositivos ópticos, quando incorporados na estrutura de polímeros de coordenação (PCs), servindo como ligantes através de interações do tipo metal-ligante (M-L) (OLIVEIRA, 2018).

Assim, pesquisar por moléculas com valores significativos de β em nível molecular e, em solução, constitui a etapa inicial no processo de *design* de novos materiais para ONL (LABIDI *et al.*, 2011, LU; CHIU; WANG; 2011, PRASSAD; 1991). São através dos valores dos coeficientes de hiperpolarizabilidade, que se pode prever a potencial capacidade de um material ser utilizado como meio óptico não linear. Os materiais com as propriedades ONL são comumente escolhidos para o desenvolvimento de dispositivos eficientes e de tecnologias avançadas (COSTA; MACHADO, 2016). Essas propriedades podem, portanto, serem otimizadas e, assim, contribuir para novos materiais serem desenvolvidos. Nesse sentido, a modelagem molecular é uma ferramenta útil para auxiliar no *design* de materiais com aplicações em ONL, uma vez que possibilita a utilização de ferramentas acessíveis e relativamente rápidas para a obtenção desses parâmetros.

3.4 A química computacional: Aplicações à óptica não linear

A química computacional aplica os fundamentos teóricos da química, física e matemática em programas computacionais, com a vantagem de poder trabalhar diretamente em escala atômica para a obtenção de propriedades importantes de diversos sistemas. Trata-se de uma área ampla, que trabalha com diversos métodos, modelos e ferramentas, os quais podem ser divididos genericamente em métodos quânticos e métodos clássicos.

Os métodos clássicos se baseiam na mecânica clássica newtoniana e os métodos quânticos utilizam os fundamentos da física quântica, como a resolução da equação de Schrödinger. Dentro os métodos quânticos, um dos mais utilizados é o Hartree-Fock (HF), que é conhecido por gerar uma série de equações que ajudam na resolução aproximada da equação de Schrödinger, uma vez que esta não tem solução exata para sistemas com mais de um elétron, sendo, portanto, necessárias algumas aproximações (SANT'ANNA, 2009).

Além disso, entre os métodos de estrutura eletrônica, existem duas linhas principais para o desenvolvimento dos cálculos computacionais, os métodos semiempíricos (SE) e *ab initio.* O termo *ab initio* origina-se no latim e quer dizer "desde o primeiro" ou "desde o princípio". Em métodos deste tipo, são utilizadas constantes físicas fundamentais, como a constante de Planck, a velocidade da luz e a carga do elétron (LEWARS, 2004). Os orbitais nesses métodos são representados através de conjuntos de funções de base.

Tanto os métodos semiempíricos quanto os *ab initio* partem da resolução da equação de onda de Schrödinger. No método *ab initio*, o número de integrais é elevado e pode crescer consideravelmente a depender do tamanho do sistema e sua complexidade, a depender do

nível de cálculo (SANT'ANNA, 2009). Os métodos semiempíricos possuem a vantagem de ter um número reduzido de integrais a serem resolvidas, pois são parametrizadas a partir de dados da espectroscopia ou de outras propriedades obtidas experimentalmente e/ou computacionalmente (ATKINS; PAULA, 2006), reduzindo, assim, a demanda computacional (SANT'ANNA, 2009).

Os métodos semiempíricos têm sido uma importante ferramenta no estudo e análise de diversos sistemas químicos, sendo os mais utilizados atualmente o AM1 (*Austin Model1*) e o PM3 (*ParametricMethod3*) (DEWAR *et al*; 1985; STEWART: 1989; SANT'ANNA, 2009). Novas parametrizações foram implementadas dando origem ao método RM1 (Recife Model 1) (ROCHA *et al,* 2016) e o PM6 (Parametric Method 6) (STEWART, 2017), que aumentam o número de elementos da tabela periódica que podem ser considerados nos cálculos, e, consequentemente, aumenta o campo de pesquisa (SANT'ANNA, 2009).

Tanto o método HF quanto os métodos SE citados anteriormente são métodos baseados em funções de onda. No entanto, métodos baseados na densidade eletrônica, tal como na teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density functional theory*) vem se tornado bastante utilizado nos cálculos de estrutura molecular. A depender do funcional DFT utilizado, pode-se ter uma demanda computacional reduzida e a vantagem de se ter, mesmo que parcialmente, efeitos como de correlação eletrônica incluídos.

Os métodos supracitados fazem parte de um grande conjunto de métodos e teorias que compõem a química computacional, que se apresenta como uma subárea da química que pode atuar de forma interdisciplinar, podendo ser utilizada para investigar diversos sistemas químicos, inclusive para a obtenção de propriedades de óptica não linear.

Para obter valores da magnitude de hiperpolarizabilidade βem concordância com os valores obtidos experimentalmente, os métodos de química quântica utilizados precisam incluir correlação eletrônica e o uso de conjuntos de funções de base estendidos, contendo funções de polarização. Os conjuntos 6-31+G* e 6-31G*, têm sido utilizados na literatura para a obtenção de valores satisfatórios da razão das magnitudes de β em uma série de moléculas caracterizadas experimentalmente (NALWA, 2000, SUPONITSKY; TAFUR; MASUNOV, 2011).

4 METODOLOGIA

Neste tópico estão descritos a classificação e o campo da pesquisa, como se deu a coleta de dados, e como foi realizada a análise dos resultados referente a pesquisa bibliográfica.

4.1 Classificação da pesquisa

A pesquisa é de natureza aplicada, pois "objetiva gerar conhecimentos para aplicação prática dirigidos à solução de problemas específicos." (PRODANOV; FREITAS, 2013, p. 51). As pesquisas aplicadas dependem de informações já existentes, e através dessas informações busca-se resolver determinados problemas, problemas esses que podem ser encontrados no âmbito da sociedade. Neste trabalho de conclusão de curso, buscamos através dos referenciais teóricos escolhidos, contribuir para amenizar um problema relacionado a escassez de material didático na língua portuguesa da temática trabalhada.

A pesquisa também se caracteriza como bibliográfica, pois foi feito um levantamento em alguns periódicos, para identificar o que se tem disponível na literatura, para consulta sobre o tema. Neste sentido a pesquisa bibliográfica envolve tudo aquilo que já foi publicado, em vias eletrônicas, impressas ou gravadas, como livros, revistas, teses, artigos científicos, entre outros, é, portanto, um importante meio de colocar o estudante diante de tudo que foi escrito, dito ou filmado/gravado, dos tipos de fontes bibliográficas existentes podemos elencar quatro principais que norteiam a pesquisa bibliográfica, são eles: a imprensa escrita, meios audiovisuais, materiais cartográficos e os publicados. (MARCONI; LAKATOS; 2017).

4.2 Campo de Pesquisa

Os objetos de estudo foram os recursos textuais disponíveis na literatura sobre óptica não linear para química. O campo de pesquisa foi eletrônico, foram utilizadas as plataformas da SciELO e o BDTD (biblioteca digital brasileira de teses e dissertações) para fazer a pesquisa bibliográfica, essas plataformas foram utilizadas, por se tratarem de um importante meio de busca acadêmica, possibilitando ferramentas de afunilar a pesquisa, para obter resultados de nosso interesse.

4.3 Coleta de dados

Os dados foram coletados através das plataformas citadas na seção anterior e para auxiliar no levantamento de referenciais já existentes no Brasil sobre o assunto, foram utilizadas palavras-chave na busca, como:

- Óptica não linear;
- Química;
- Química computacional,

que refinaram ainda mais os resultados obtidos, que acabaram por fornecer teses e dissertações de interesse para o trabalho. Nas plataformas eletrônicas utilizadas, foram considerados apenas trabalhos em língua portuguesa, pois esta pesquisa tem por finalidade apenas conhecer a disponibilidade do material de interesse no País.

4.4 Análise dos resultados

Foi realizada uma análise de conteúdo, na perspectiva de Bardin (1977), inicialmente realizando a pesquisa nas plataformas supracitadas nos tópicos anteriores, com o uso de palavras-chave. A partir disso, foi feita a organização de todo o levantamento bibliográfico realizado.

Logo após, foi realizada uma leitura dos textos encontrados, analisando a temática trabalhada de óptica não linear e a aplicação do conteúdo em química. Foram descartados aqueles que não tratam de modo geral da temática de interesse, restando um grupo de materiais encontrados. Por fim, foi realizada uma categorização, separando os materiais nos que tratavam dos aspectos teóricos da ONL e aqueles que melhor abordavam as propriedades de ONL em uma perspectiva química.

4.5 Construção de um artigo científico

O artigo científico é uma forma sistematizada de um trabalho ou pesquisa realizada, seguindo, assim, um conjunto de regras para sua composição. Os artigos nada mais são que “pequenos estudos, porém completos, que tratam de uma questão científica” (MARCONI; LAKATOS; 2017, p. 276). A abordagem não se trata apenas da consideração do autor, mas de uma série de pesquisas e embasamentos teóricos, seguindo métodos adequados para cada tipo de pesquisa.

Os artigos científicos são publicados na forma impressa ou eletrônica, em diferentes revistas, periódicos, entre outros canais de divulgação, cada meio, tem suas próprias

resoluções, formatos e padrões para a construção dos artigos. Porém, há uma estrutura básica que existe independente da revista ou periódico escolhido. Segundo Marconi e Lakatos (2017) a estrutura básica para um artigo científico pode ser dividida nas seguintes partes:

- Preliminares;
- Sinopse;
- Corpo do artigo;
- Parte referencial.

Na parte das preliminares tem-se todo o cabeçalho do artigo, como o título, que deve ser claro e consiga passar ao leitor aquilo que foi abordado no estudo, o nome dos autores e suas credenciais e o local que as atividades foram (MARCONI; LAKATOS; 2017). A sinopse é o resumo do trabalho, o tamanho pode variar conforme a revista ou periódico ao qual o artigo está sendo submetido, o resumo trará os aspectos gerais do estudo e geralmente vem acompanhado com as palavras-chave. No corpo do texto tem-se a introdução, que deve introduzir a pesquisa ao leitor, deixando claro os objetivos e a justificativa dela, se houver hipóteses, pode ser apresentada também nesta etapa do artigo, logo em seguida, tem-se o texto propriamente dito, que a depender do tipo do artigo pode ter sua estrutura interna mudada, nesta parte os materiais e métodos utilizados podem ser descritos, como também os resultados (MARCONI; LAKATOS; 2017). Por fim, o corpo do texto encerra-se com as conclusões do trabalho, podendo apresentar de forma resumida alguns resultados, como também discutir resumidamente se os objetivos foram alcançados ou não. Na última parte do artigo, o referencial, pode ser estruturado com as referências bibliográficas, seguindo as normas da ABNT, os apêndices ou anexos, agradecimentos e a data (MARCONI; LAKATOS; 2017).

Essa é uma forma básica de estrutura de um artigo científico, mas essa estrutura citada pelos autores pode ser apresentada de outras formas com pequenas modificações, pois dependem de normas de submissão de revistas, periódicos, entre outros, que variam entre eles. Um artigo deve buscar sempre ser claro e conciso, pensando no perfil do público que irá ler, apresentando a pesquisa com o conhecimento adequado, com boas referências e bem estruturado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao longo desta seção estão descritas as análises acerca do material encontrado na pesquisa bibliográfica, fazendo uma categorização para separar aqueles que são do interesse da pesquisa. Está também descrita a proposta do artigo científico como material didático, intitulado "Relação entre Propriedades Químicas e de Óptica Não Linear: Introdução e Modelagem Molecular", no qual discute-se de forma breve o histórico da óptica não linear, introdução aos fundamentos da óptica não linear, relação entre efeitos ópticos não lineares e sistemas químicos, modelagem computacional de propriedades de ONL, procedimentos computacionais acerca da utilização da modelagem molecular para tratar o problema do efeito do solvente, especialmente em compostos aromáticos, pequenos e estendidos, que contêm grupos doadores e aceitadores de elétrons que foram previamente estudados experimentalmente em solução (DMSO) por Singer *et al.* (1989), os resultados obtidos e as conclusões.

5.1 Análise dos resultados encontrados com a realização da pesquisa bibliográfica

Na realização da pesquisa bibliográfica com as duas plataformas para verificar a disponibilidade de materiais didáticos disponíveis, foram utilizadas três palavras-chave já citadas em seções anteriores, para poder restringir os resultados encontrados a área de interesse dessa pesquisa. Nas chaves de busca avançada, foram selecionadas as opções de mostrar apenas resultados em português, que é do nosso real interesse.

No BDTD, ao fazer a pesquisa com a primeira palavra-chave, foram obtidos 1.088 resultados, à medida que as outras palavras-chave foram adicionadas, o número de resultados foi diminuindo, de modo que, ao colocarmos duas palavras-chave nas opções de busca, 225 resultados foram encontrados, e quando utilizadas as três palavras, apenas 9 resultados foram encontrados, sendo 3 dissertações e 6 teses.

No caso da SCIELO, ao iniciar a pesquisa com a primeira palavra-chave, foram encontrados 75 resultados, que ao adicionar o termo "química" reduziu para 3 resultados encontrados, com o termo "Química Computacional" acrescentado, nenhum resultado foi encontrado.

Foram considerados, portanto, apenas os resultados obtidos na plataforma BDTD (quadro 1), com os três termos de busca utilizados, para que tivéssemos os resultados mais próximos da área de interesse. Para a dimensão do conteúdo, percebemos, portanto, que a

quantidade de material didático disponível é muito pequena, o que pode limitar o acesso a produção científica, em língua portuguesa, nesta área específica de conhecimento, por alunos de iniciação científica, que normalmente não possuem tanta familiaridade com o idioma inglês.

Quadro 1: Materiais encontrados na BDTD com as suas referências descritas e o tipo de material.

Título	Tipo	Referência
Síntese de derivados não simétricos do 1,3,4-oxadiazol e estudo computacional de suas propriedades ópticas não-lineares	Dissertação	OLIVEIRA, M. S. S, **Síntese de derivados não simétricos do 1, 3, 4-oxadiazol e estudo computacional de suas propriedades ópticas não-lineares**. Dissertação. (Mestrado em química). Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p. 87 2018.
Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos: chalconas e corantes de oxazóis	Tese	ABEGÃO, L. M. G. **Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos**: chalconas e corantes de oxazóis. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, p. 150. 2017.
Modelagem combinatória de compostos com valores elevados de seção de choque para absorção de dois fótons	Tese	MOURA, G. L. C. **Modelagem Combinatória de Compostos com Valores Elevados de Seção de Choque para Absorção de Dois Fótons**. Tese. (Doutorado em Química) Universidade Federal de Pernambuco, Recife. p. 145. 2008.
Caracterização das propriedades ópticas não linear es de vidros teluretos, líquidos	Tese	SOUZA, R. F. **Caracterização das propriedades ópticas não lineares de vidros teluretos,**

orgânicos e colóides de nanopartículas de ouro.		**líquidos orgânicos e colóides de nanopartículas de ouro**. Tese (Doutorado em Física geral) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, p. 143. 2008.
Estudo computacional de [2.2]ciclofanos	Tese	CARAMORI, G. F. **Estudo computacional de [2.2] ciclofanos**. Tese (Doutorado em ciências). Faculdade de Ciências, Filosofia e letras de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, p. 169. 2006.
Cálculos de estrutura eletrônica aplicados ao estudo de sensores químicos baseados em derivados de polipirrol	Dissertação	COLEONE, A. P. **Cálculos de estrutura eletrônica aplicados ao estudo de sensores químicos baseados em derivados de polipirrol**. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais – FC) – Universidade Estadual Paulista. Bauru, p. 80. 2020.
Desenvolvimento de um sistema computacional e experimental para caracterização de emulsões por meio da técnica de espectroscopia ultrassônica: Development of a computational and experimental system for characterizationofemulsionsusingtheultrasonicspectroscopytechnique.	Tese	SILVA, C. A. M. **Desenvolvimento de um sistema computacional e experimental para caracterização de emulsões por meio da técnica de espectroscopia ultrassônica**: Development of a computational and experimental system for characterization of emulsions using the ultrasonic spectroscopy technique. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de

		Engenharia Química, Campinas, São Paulo, p. 277. 2020.
Ressonância estocástica induzida por ruído não gaussiano em um modelo para a dinâmica do neurônio	Dissertação	DUARTE, J. R. R. **Ressonância estocástica induzida por ruído não gaussiano em um modelo para a dinâmica do neurônio**. Dissertação (Mestre em ciências) - Instituto de Física. Universidade Federal do Alagoas. Alagoas, p. 77. 2007.
Implementação da rastreabilidade na produção integrada de pêssego	Tese	TIBOLA, C. S. **Implementação da rastreabilidade na produção integrada de pêssego**. Tese (Doutorado em agronomia) - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel. Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, p. 100. 2008.

Fonte: Dados da pesquisa.

Após esse levantamento bibliográfico, foi realizada uma leitura para uma melhor compreensão dos aspectos abordados nos textos encontrados. A partir disso, observou-se que dos nove materiais encontrados, apesar do refinamento na busca, feito através das ferramentas das plataformas utilizadas, nem todos eles abordavam a óptica não linear como temática central. Assim, este grupo de materiais foi descartado da continuação de nossa análise. Os materiais de interesse estão listados no quadro 2.

Quadro 2:Materiais que abordam a óptica não-linear como tema central

Título	**Tipo**
Síntese de derivados não simétricos do 1,3,4-oxadiazol e estudo computacional de suas propriedades ópticas não-lineares	Dissertação
Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos: chalconas e corantes de oxazóis	Tese

Modelagem combinatória de compostos com valores elevados de seção de choque para absorção de dois fótons	Tese
Caracterização das propriedades ópticas não lineares de vidros teluretos, líquidos orgânicos e colóides de nanopartículas de ouro.	Tese

Fonte: Dados da pesquisa.

Um dos intuitos da nossa pesquisa foi fazer uma análise dos textos encontrados, levando em consideração a possibilidade deles auxiliarem estudantes de química no ensino superior que desenvolvem pesquisas na área. Assim, a partir da leitura dos materiais selecionados que abordavam a óptica linear de forma mais ampla, estes foram classificados em duas categorias, que foram elaboradas com base no conteúdo encontrado nos textos (quadro 3).

Quadro 3:Categorias elaboradas a partir do conteúdo dos textos encontrados.

As propriedades ópticas não lineares em compostos orgânicos	**Aspectos teóricos da óptica não linear**
Síntese de derivados não simétricos do 1,3,4-oxadiazol e estudo computacional de suas propriedades ópticas não-lineares(OLIVEIRA, 2018)	Modelagem combinatória de compostos com valores elevados de seção de choque para absorção de dois fótons (MOURA, 2008)
Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos: chalconas e corantes de oxazóis (ABEGÃO, 2017)	
Caracterização das propriedades ópticas não lineares de vidros teluretos, líquidos orgânicos e colóides de nanopartículas de ouro (SOUZA, 2008).	

Fonte: Dados da pesquisa

A primeira categoria reúne a dissertação de Oliveira (2018) e as teses de Abegão (2017) e Souza (2008), que, por trazerem em suas discussões teóricas uma abordagem que

trata das propriedades de ONL em diversos sistemas químicos, podem contribuir para os estudantes de química.

Na tese de Abegão (2017) são tratadas as propriedades lineares e não lineares de duas classes de compostos orgânicos, as chalconas e corantes oxazóis. Os efeitos não lineares estudados foram o coeficiente de primeira hiperpolarizabilidade β e a absorção de choque dos dois fótons. O autor constatou que os corantes oxazóis apresentam melhores respostas ópticas não lineares quando comparado com as chalconas.

Na dissertação de Oliveira (2018) foi discutida a modelagem computacional realizada para 15 cromóforos e foram avaliadas as suas propriedades elétricas. Neste trabalho também foram sintetizadas e caracterizadas 5 moléculas contendo como centro rígido o heterociclo1,3,4–oxadiazol. Este centro foi ligado nos dois lados: de um lado, a grupos fenilênicos e grupos terminais alquílicos, e do outro lado, os grupos tiofênicos ou piridínicos. Oliveira (2018) estudou, então, os efeitos da variação do grupo doador terminal e da ponte aromática (oxadiazol + grupo fenileno) nas propriedades ópticas não-lineares dos cromóforos, constatando altos valores de hiperpolarizabilidade (β) em relação a *p*-nitroanilina que foi utilizado como padrão para este tipo de medida pelo autor.

Na tese de Souza (2008) estão discutidas as propriedades ópticas não lineares obtidas para 4 sistemas distintos, vidros teluretos, óleos de mamona, líquidos iônicos e colóides de nanopartículas de ouro. As amostras de vidros teluretos formados a partir de óxido de telúrio (TeO_2) mostram-se ser potenciais materiais para serem utilizados em chaveamento totalmente óptico. O óleo de mamona, apesar de não ter muitos dados acerca das propriedades ópticas não lineares desse composto, apresentou a refração não linear. Nos resultados encontrados pelo autor, ele destaca que tanto o óleo de mamona quanto os líquidos iônicos, são candidatos promissores para estudar os efeitos não lineares não locais. No caso das nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona, o autor destacou que os "resultados indicam que a presença de nanopartícula de ouro altera significativamente as respostas não lineares locais e não locais de um sistema coloidal" (SOUZA, 2008, p. 6)

Dentre os textos descritos, destacamos, portanto, a dissertação de Oliveira (2018), a tese de Abegão (2017) e a tese de Souza (2008), que trazem uma abordagem computacional, enfatizando propriedades importantes para analisar efeitos de ONL nos sistemas químicos, como a primeira hiperpolarizabilidade (β). Esses fatores os fazem ser potenciais materiais para servir de estudo e base teórica para alunos de iniciação científica que trabalham com essa abordagem da óptica não linear com a química. O fato de serem construídos a partir de

pesquisas os tornam mais interessantes, pois pode-se também tomar como base para ampliar o conhecimento na área, as análises dos resultados obtidos, ou seja, estes materiais não trazem somente uma discussão teórica, eles trazem resultados importantes de propriedades ONL em alguns sistemas químicos, o que ajuda na assimilação do conteúdo e no entendimento de suas propriedades.

Na segunda categoria está apenas a tese de Moura (2018), que traz uma abordagem mais teórica sobre a óptica não linear e que busca através de procedimentos computacionais calcular os parâmetros no processo de absorção de dois fótons, porém o autor se detém mais aos aspectos teóricos. Moura (2018) investigou em seu trabalho compostos orgânicos incorporados com anéis mesoiônicos, concluindo que estes são candidatos promissores para sistemas com grandes seções de choque para absorção de dois fótons.

Diante disso, percebe-se que, de fato, a hipótese levantada acerca da escassez de materiais disponíveis em parte da literatura brasileira nas bases de dados investigadas da aplicação do conteúdo de óptica não linear à química, é verdadeira, pois os resultados gerais apontam um pequeno número de materiais encontrados. Quando é feita uma análise mais minuciosa a respeito do conteúdo, percebe-se que este número decresce. Ratifica-se, portanto, a necessidade de elaboração de materiais didáticos do tema em questão, para ampliar o campo de pesquisa na área no Brasil.

5.2 Proposta de Material didático na forma de um artigo científico

A seguir, o manuscrito intitulado “Relação entre Propriedades Químicas e de Óptica Não Linear: Introdução e Modelagem Molecular”, elaborado como resultado do desenvolvimento deste projeto para que pudesse ser utilizado como material didático está disponibilizado. Informações suplementares estão disponibilizadas no apêndice.

Título: Relação entre Propriedades Químicas e de Óptica Não Linear: Introdução e Modelagem Molecular

Title: Relationship between Chemical Properties and Nonlinear Optics: Introduction and Molecular Modeling

Abstract

Since the discovery of laser light in the 60s, nonlinear (NLO) optics has become a large area of research, in particular, the study of the properties of nonlinear optics has been highlighted as a line of research of great importance for the area of nanotechnology. The search for materials that present nonlinear characteristics has been widely explored by experimental and computational chemistry. Molecular modeling has been shown to be a useful tool to aid in the design of materials with applications in NLO. Several quantum methods can be used to obtain important magnitudes such as hyperpolarizability (β), that is strongly related to properties of interest for this area. In this work, we have introduced some fundamentals and computational tools to obtain NLO properties to disseminate this area among chemists, providing the necessary foundations and guidelines for them to contribute its advancement.

Keywords: hyperpolarizability; nonlinear optics; molecular modeling; computational chemistry.

Introdução

A óptica não linear (ONL) é o ramo da óptica que descreve o comportamento da luz em meios não lineares, isto é, em meios em que a polarização dielétrica do material não é proporcional ao campo elétrico da luz. Tal comportamento resulta da interação da luz com a matéria no regime de altas intensidades, estando fortemente vinculada à fotônica, ciência da geração, emissão, transmissão, modulação, processamento, amplificação e detecção da luz. Portanto, é uma área de conhecimento relevante tanto para a compreensão de aspectos fundamentais, quanto para o desenvolvimento de novas tecnologias para as mais diversas áreas, tais como medicina, materiais luminescentes, sensores (espectroscópicos e eletroquímicos), laser, modulação de sinais ópticos, armazenamento de dados, telecomunicações, entre outras.

O interesse pelos fenômenos ópticos não lineares tem crescido continuamente desde que esses fenômenos começaram a ser estudados na década de 60, após o desenvolvimento do primeiro laser. A partir disso, muitos pesquisadores começaram a investigar os efeitos não lineares resultantes da interação da radiação intensa com a matéria, dentre esses, se destaca a geração de segundo harmônico, cuja resposta é emissão de radiação tanto na mesma

frequência que da radiação incidente, quanto com o dobro desta frequência, algo que não poderia ser previsto pela óptica linear.

Ao aplicar um campo eletromagnético intenso, a polarização não linear é mais significativa tanto a nível microscópico quanto macroscópico (ROS, 2008). Por esse motivo, apenas alguns efeitos ópticos não lineares foram observados antes do desenvolvimento do laser. Vale ressaltar que todos os materiais podem exibir esses tipos de respostas ópticas não lineares, mas sua aplicabilidade para óptica não linear depende da magnitude das respostas, que são governadas pelos coeficientes moleculares e de material – primeira (β) e, eventualmente, segunda (γ) hiperpolarizabilidades, e susceptibilidade elétrica $\chi^{(n)}$, respectivamente. Os valores destes coeficientes são fatores importantes na determinação de materiais com boas respostas ópticas não lineares.

Dessa forma, a otimização de materiais moleculares com propriedades de óptica não linear específicas tem sido uma área de pesquisa tanto experimental quanto teórica de relevância para aplicações em nanotecnologia. Diversas classes de moléculas têm sido investigadas por grupos experimentais e teóricos (CHAMPAGNE; KIRTMAN, 2001; PASCOAL; DOS SANTOS, 2016; SUPONITSKY et al., 2008, MACHADO et al., 2011 A, B; COSTA; MACHADO, 2016; COSTA et al., 2013; DA SILVA et al., 2009; FERREIRA et al., 2007; MACHADO et al., 2021; CASTET et al., 2012; CASTET; CHAMPAGNE, 2012; RAY, 2010; ROS, 2008; MARINESCU, 2018; SINGER et al., 1989; KATZ et al., 1987; SURESH; ARIVUOLI, 2008; BARTKOWIAK, 2006, BARTKOWIAK et al. 2000; BASU, 1984; BRÉDAS et al., 1994), visto que novos materiais com propriedades ONL são necessários para aplicações em optoeletrônica e fotônica. Dentre os sistemas estudados, uma grande variedade de materiais, incluindo cristais inorgânicos e orgânicos, polímeros, semicondutores, compósitos e sistemas baseados em metal, apresentam propriedades ópticas não lineares. No entanto, nenhum deles é tido como o tipo de material ideal, pois cada material possui propriedades que são vantajosas para certas aplicações, mas também propriedades que são desvantajosas para outras (MARDER et al., 1991). Por isso, as pesquisas na área ainda estão bastante ativas, sendo, em geral, os compostos orgânicos os mais estudados, tanto por apresentarem um baixo custo de obtenção, quanto por suas características químicas, que favorecem boas respostas ópticas não lineares.

A pesquisa por moléculas com significantes valores de β em nível molecular constitui a etapa inicial no processo de *design* desses materiais (REKHA et al., 2019; DONG et al., 2015; STEERTEGHEM et al., 2016), mesmo embora o empacotamento cristalino e as

interações intermoleculares possam ser relevantes nas respostas dessas propriedades (STEERTEGHEM et al., 2016). Assim, a modelagem molecular é uma ferramenta útil para tal tarefa. Os métodos de química quântica que incluem correlação eletrônica (PRASAD; WILLIAMS, 1991) e conjuntos de base estendidos contendo funções de polarização e difusas tem se mostrado relevantes para a obtenção de valores mais realísticos da magnitude de β em uma série de moléculas caracterizadas experimentalmente (CHAMPAGNE; KIRTMAN, 2001; SUPONITSKY, 2008; CASTET; CHAMPAGNE, 2012; CHAMPAGNE; KIRTMAN, 2001; SUPONITSKY, 2008; MACHADO et al., 2011; COSTA et al., 2013).

Vários níveis de cálculos têm sido utilizados, em particular, a teoria de perturbação de segunda ordem (MP2) para o cálculo da hiperpolarizabilidade molecular β (CHAMPAGNE; KIRTMAN, 2001; MACHADO et al., 2011B; COSTA; MACHADO, 2016). Este método pós-Hartree-Fock tem levado à obtenção de valores de β estáticos satisfatórios com relação aos valores experimentais obtidos para diversas classes de moléculas com propriedades ONL em comparação com aqueles valores obtidos para esse coeficiente não linear através do uso de funcionais DFT mais tradicionais (CHAMPAGNE; KIRTMAN, 2001; PASCOAL; DOS SANTOS, 2016; SUPONITSKY et al., 2008; MACHADO et al., 2011B). Entretanto, funcionais de troca-correlação (PRASAD; WILLIAMS, 1991) com o uso de conjuntos de funções de base grandes tem recebido destaque (LU et al., 2011; CASTET; CHAMPAGNE, 2012). Recentemente, foi proposto o uso do funcional CAM-B3LYP, funcional híbrido de troca e correlação com correção de longo alcance, como um bom balanço entre custo computacional e exatidão para obtenção de respostas ópticas não lineares em moléculas que apresentam transferência de carga intramolecular (LU et al., 2011). Dessa forma, a modelagem computacional pode ser um importante instrumento para o estudo dessas propriedades, que podem fornecer estimativas e informações importantes da relação entre estrutura e propriedades.

Outro aspecto que merece ser destacado é o caráter interdisciplinar desta área de pesquisa. Conhecimentos multi- e interdisciplinar em física, ciência dos materiais, química, matemática, ciência da computação e engenharia podem contribuir para o desenvolvimento da área.

Sendo assim, com o objetivo de difundir e introduzir a ONL entre os estudantes da área de química, materiais e afins, e por haver na literatura uma escassez de material em português específico para auxiliar nos estudos de tal público, este trabalho traz aspectos importantes sobre a ONL, podendo ser utilizado como uma fonte de estudo inicial. Dentre os

aspectos, estão um breve histórico da ONL, conceitos básicos da óptica linear e não linear, a relação dos efeitos ópticos não lineares e sistemas químicos e como a modelagem computacional pode ser utilizada para a investigação de propriedades de ONL em sistemas moleculares.

Breve Histórico da óptica não linear

Os estudos sobre a óptica não linear surgiram a partir da década de 60, após o desenvolvimento do primeiro laser, por Theodore H. Maiman, embora efeitos não lineares tenham sido registrados antes do advento do laser por G.N. Lewis et al. (1941), durante a observação de efeitos de saturação na luminescência de moléculas de corantes (BOYD, 2008). O aparelho desenvolvido por Maiman era pequeno, e utilizava como emissor de luz um cristal de rubi (MAIMAN, 1960). Mesmo nessas condições, observou-se radiação com uma intensidade muito elevada, o que chamou a atenção na época, despertando a curiosidade de outros pesquisadores. Um ano após o desenvolvimento do primeiro laser, em agosto de 1961 foi publicado por FRANKEN e colaboradores (1961) o primeiro artigo registrando a geração de segundo harmônico, a partir da observação de luz cuja frequência era o dobro (metade do comprimento de onda) da radiação incidente, o que não era previsto pela óptica linear. Um mês após, em setembro de 1961, um outro grupo de pesquisadores publicou outro artigo. Neste trabalho, eles utilizaram um cristal de fluoreto de cálcio dopado com európio (CaF_2: Eu^{2+}) e o laser de rubi, e os autores puderam, então, analisar o efeito de absorção de dois fótons (KAISER, 1961), que havia sido previsto teoricamente 30 anos antes da invenção do LASER, constatado experimentalmente neste trabalho a partir da observação de radiação emitida com metade do comprimento de onda do feixe incidente, que era de aproximadamente 694 nm, gerando luz azul (347 nm).

Logo após esses dois grupos de pesquisadores publicarem seus artigos com suas descobertas, com o desenvolvimento de novos sistemas lasers emitindo em diversos comprimentos de onda, e com o estabelecimento de novas técnicas experimentais, tornou-se possível observar outros efeitos óptico não lineares, tais como geração de soma de frequência, geração de diferença de frequência, absorção saturada, geração de terceiro harmônico, índice de refração não linear, absorção de três fótons etc. (STEGEMAN; STEGEMAN, 2012; SUTHERLAND, 2003; OSTROVERKHOVA, 2013).

Embora o fenômeno de ONL tenha sido estudado inicialmente a partir de cristais inorgânicos, como o cristal de $LiNbO_3$, a escolha desses materiais é bastante limitada, por

terem, em sua maioria, respostas ópticas baixas ou desvantagens associadas ao processamento em filmes finos para que possam ser incorporados em dispositivos micro-optoeletrônicos (DE LA TORRE et al., 2004). Por conta disso, inúmeros pesquisadores começaram a aprofundar os estudos em óptica não linear e na seleção de novos materiais, visto as variadas aplicações tecnológicas que materiais com relevantes propriedades ópticas não lineares podem apresentar.

Nesse sentido, os materiais orgânicos se tornaram alvos importantes em meados da década de 1980 para a escolha de materiais com aplicações ópticas não lineares, porque exibem não linearidades elevadas, rápidas respostas e são, em geral, fáceis de processar e integrar em dispositivos ópticos. Além disso, os compostos orgânicos oferecem a vantagem de poderem ter suas propriedades ajustadas por meio da modificação direcionada da estrutura química e de miniaturização em dispositivos (DE LA TORRE et al., 2004). Algumas relações importantes entre estrutura e propriedades de ONL serão discutidas na seção "Relação entre efeitos ópticos não lineares e sistemas químicos", além de serem também discutidos outros tipos de materiais.

Introdução aos Fundamentos da Óptica Não Linear

Para compreender a origem do comportamento óptico (linear ou não linear) frente à interação do material com a radiação, é bastante útil avaliar o comportamento ondulatório por meio das equações de Maxwell, que, em um meio material, tornam-se, no sistema internacional de unidades, (GRIFFITHS, 1999)

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho, \tag{1}$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \tag{2}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \tag{3}$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}, \tag{4}$$

em que $\vec{E}$ é o campo elétrico, $\vec{H}$ é o campo magnético, $\vec{D}$ é o campo de deslocamento elétrico e $\vec{B}$ é o campo de indução magnética. ρ e $\vec{J}$ correspondem às densidades de carga e corrente livres.

Estas equações são derivadas de lei básicas: lei de Gauss, lei de Gauss para o magnetismo, lei de Faraday da indução e lei de Ampère, respectivamente. Para um estudo mais aprofundado dessas leis e equações, sugerimos a referência (GRIFFITHS, 1999).

Os vetores $\vec{D}$ e $\vec{B}$ originam-se da resposta aos campos elétrico e magnético (e vale ressaltar que essas quantidades variam muito rapidamente com o tempo) e, em meios lineares, estão relacionadas com os campos elétrico e magnético, respectivamente, através das relações constitutivas: $\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}$ e $\vec{B} = \mu_0\vec{H} + \vec{M}$, em que ε_0 e μ_0 são a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do vácuo, respectivamente, $\vec{P}$ e $\vec{M}$ são as polarizações elétrica e magnética induzidas, ou $\vec{D} = \varepsilon\vec{E}$ e $\vec{B} = \mu\vec{H}$, em que $\varepsilon \equiv \varepsilon_0(1 + \chi_e)$ e $\mu \equiv \mu_0(1 + \chi_m)$, são as permissividade e permeabilidade, respectivamente, no meio material, χ_e é a susceptibilidade elétrica, χ_e a susceptibilidade magnética, e os termos entre parênteses correspondem à permissividade relativa, ε_r, e permeabilidade relativa, μ_r, respetivamente. Entretanto, se o material for não linear, essas expressões não são válidas e, nesse caso, a polarização elétrica $\vec{P}$ é uma função não linear de $\vec{E}$. Esse caso será discutido mais adiante.

A partir daqui iremos considerar que o sistema não possui cargas e correntes livres e que é não magnético, ou seja, $\vec{B} = \mu_0\vec{H}$; se o meio é linear, $\vec{D} = \varepsilon\vec{E}$, e homogêneo, ou seja, ε e μ não variam dentro do material, e que a relação $\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}$ descreve o comportamento não linear do material, cujo vetor $\vec{P}$ depende não linearmente do valor local do campo elétrico $\vec{E}$. Para se chegar à equação de onda para esse sistema, aplica-se o rotacional à equação 3 e, fazendo as devidas manipulações,

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla \cdot (\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2\vec{E} = \nabla \times \left(-\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}\right) = -\frac{\partial}{\partial t}\nabla \times \vec{B}$$

$$-\frac{\partial}{\partial t}\nabla \times \vec{B} = -\frac{\partial}{\partial t}\nabla \times (\mu_0\vec{H}),$$

usando a equação 4,

$$-\frac{\partial}{\partial t}\nabla \times (\mu_0\vec{H}) = -\mu_0\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}\right) = -\mu_0\frac{\partial^2\vec{D}}{\partial t^2} \ ,$$

sendo $\vec{J} = 0$, ou seja,

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} + \mu_0\frac{\partial^2\vec{D}}{\partial t^2} = 0.$$

Usando a relações $\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}$, pode-se obter a seguinte equação:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{E} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2}\frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}, \tag{5}$$

onde também foi utilizada a relação $\mu_0 = 1/\varepsilon_0 c^2$, em que c é a velocidade da luz no vácuo. Agora utilizando a identidade $\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla \cdot \left(\nabla \cdot \vec{E}\right) - \nabla^2 \vec{E}$, e levando em consideração que em meios isotrópicos lineares $\nabla \cdot \vec{E} = 0$, e que mesmo em meios não lineares essa quantidade se torna desprezível (BOYD, 2008),

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{E} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2}\frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}. \tag{6}$$

A interação do campo elétrico de um laser com as cargas elétricas de um material provoca variações nas propriedades de propagação da luz, tais como frequência, fase e polarização. Em um material dielétrico, a influência de um campo elétrico causa distorção na distribuição espacial entre os elétrons e o núcleo, fazendo surgir uma força induzida, que é dependente do tempo e é responsável por polarizar a densidade eletrônica de átomos e moléculas. Essas distorções criam momentos de dipolo elétricos induzidos, $\vec{\mu}$, que, por sua vez, se manifestam como polarização, $\vec{P}$. A polarização total, é, portanto, a soma do momento de dipolo permanente com a polarização induzida.

Assim,

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \vec{P}_{ind}\,, \tag{7}$$

em que polarização é dada como momento de dipolo por unidade de volume. Quando o campo elétrico associado à radiação é pequeno, a polarização induzida é diretamente proporcional ao campo elétrico,

$$\vec{P}_{ind} = \alpha^{(2)} \cdot \vec{E} = \sum_{i,j}^{3} \alpha_{ij}\vec{E}, \tag{8}$$

em que $\alpha^{(2)}$ é a polarizabilidade molecular de primeira ordem ou simplesmente designada por polarizabilidade molecular. $\alpha_{ij}(\omega)$ é o tensor[1] da polarização linear na frequência ω. O

[1] Tensores são generalizações de vetores e escalares e são caracterizados pela sua ordem. Assim, um escalar é definido como sendo um tensor de ordem 0 (zero); um vetor é definido como um tensor de ordem 1 (um); outro elemento que seja de ordem superior é chamado de tensor de ordem n. Os tensores são convenientemente expressos por matrizes. Assim, para um escalar, tensor de ordem zero, ele é simplesmente expresso por um número; um vetor, tensor de ordem um, é expresso através de uma matriz coluna ou uma matriz linha; um tensor de ordem n, pode ser expresso através de uma matriz de ordem $n \times n$. Por exemplo, o tensor polarizabilidade é um tensor de ordem 3, assim, possui 9 elementos,

$$\alpha_{ij} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$

subscrito i significa a i-ésima coordenada cartesiana ($i = x, y, z$), e a soma é realizada sobre j ($j = x, y, z$), portanto, este tensor possui 9 componentes. Em um meio isotrópico, há somente uma componente independente diferente de zero. A polarização linear é responsável por fenômenos ópticos tais como a refração e absorção da luz.

Quando se tem um conjunto de moléculas, em um meio macroscópico linear, define-se a polarização induzida como

$$\vec{P}_{ind} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}\,, \tag{9}$$

ou, para uma determinada direção (i),

$$\vec{P}_{ind,i} = \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_i, \tag{10}$$

em que $\vec{P}_{ind}$ é o vetor de polarização induzida, $\vec{E}$ é o vetor de campo elétrico, $\chi^{(1)}$ a susceptibilidade elétrica linear do material, e ε_0 é a permissividade do espaço livre (SURESH; ARIVUOLI, 2012). Esta expressão se aplica ao material como um todo ao invés de uma molécula isolada, e $\chi^{(1)}$ é chamado de susceptibilidade linear do material, que, nesse caso, é chamado de material óptico linear. A frequência de ambos os campos elétricos da radiação incidente e irradiada a partir do material, e da polarização serão as mesmas e estarão em fase. Porém, a polarização induzida provoca mudanças na velocidade da luz incidente, gerando outros fenômenos ópticos, tais como aqueles relacionados a variações no índice de refração. Para meios lineares, $v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}} = \frac{c}{n}$, com $n = \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{\varepsilon_0\mu_0}}$. Como para a maioria dos materiais $\mu \approx \mu_0, n \cong \sqrt{\varepsilon_r}$, em que ε_r é permeabilidade relativa (também denominada de constante dielétrica em alguns casos). Como ε_r, em geral, é maior que 1, a luz viaja mais lentamente na matéria que no vácuo.

A origem das propriedades relativas à ONL está na interação de um laser de alta intensidade com a matéria, ou seja, quando a intensidade do campo elétrico óptico é alta e comparável ao campo elétrico intra-atômico, a polarização induzida é dada por

$$\vec{P}_{ind} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \cdots, \tag{11}$$

em que $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \ldots$ são as susceptibilidades não-lineares do meio. As susceptibilidades $\chi^{(n)}$ são tensores de ordem $n + 1$. Vale ressaltar que em campos elétricos intensos, a polarização torna-se independente do campo e a suscetibilidade torna-se dependente do campo. Assim,

---

Os elementos que descrevem a resposta paralela ao campo elétrico aplicado são aqueles ao longo da diagonal. Um grande valor de α_{xy}, por exemplo, significa que um campo elétrico aplicado na direção y polarizaria fortemente o material na direção x.

uma determinada molécula irá apresentar uma propriedade óptica não-linear quando, na expansão das componentes cartesianas do seu momento de dipolo elétrico induzido (μ_i, com i = *x*, *y* e *z*) em função do campo elétrico ($\vec{E}$) em torno de um campo elétrico nulo, os coeficientes β, γ etc., ou seja,

$$\mu_i = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2!}\sum_{j,k} \beta_{ijk} E_j E_k + \frac{1}{3!}\sum_{j,k,l} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \cdots, \qquad (12)$$

tiverem magnitudes suficientemente elevadas. Os coeficientes β e γ são grandezas tensoriais de ordem 3 e ordem 4, denominados de primeira e segunda hiperpolarizabilidade, e estão relacionados aos efeitos de segunda e terceira ordem, respectivamente. Para o tensor β, por exemplo, o número de componentes é igual a 27, β_{ijk} $(i,j,k = x\,,y\,,z)$. Geralmente os elementos diferentes de zero são redutíveis devido a questões de simetria (KLEINMAN, 1977).

Nos casos em que a resposta não linear precisa ser levada em conta, pode-se considerar, separadamente, as contribuições lineares (l) e não linear (nl) para os vetores polarização e deslocamento do campo discutidos anteriormente. Assim,

$$\vec{P} = \vec{P}^l + \vec{P}^{nl} \qquad (13)$$

$$\text{e } \vec{D} = \vec{D}^l + \vec{P}^{nl} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}^l + +\vec{P}^{nl}, \qquad (14)$$

podem substituir no termo do lado direito da equação 6 e, lembrando que a contribuição linear é dada por $\vec{D}^l = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}^l$, e que pode substituir o segundo termo do lado esquerdo da equação, tem-se que

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{\varepsilon_0 c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{D}^l + \frac{1}{\varepsilon_0 c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{P}^l = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2}\frac{\partial^2 \vec{P}^l}{\partial t^2} + \frac{1}{\varepsilon_0 c^2}\frac{\partial^2 \vec{P}^{nl}}{\partial t^2}$$

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{\varepsilon_0 c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{D}^l = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2}\frac{\partial^2 \vec{P}^{nl}}{\partial t^2}. \qquad (15)$$

Para meios sem perdas e sem dispersão, a relação

$$\vec{D}^l = \varepsilon_0 \vec{\varepsilon}^{(1)} \cdot \vec{E} \qquad (16)$$

é válida para um tensor (real) dielétrico independente da frequência. Para um material isotrópico, a relação baseada na quantidade escalar, sem dimensão, denominada permissividade relativa, $\varepsilon^{(1)}$, que é diferente para cada material, pode ser considerada. Assim,

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\varepsilon^{(1)}}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2}\frac{\partial^2 \vec{P}^{nl}}{\partial t^2}. \qquad 17)$$

Pode-se notar que a resposta não linear do meio atua como um termo de fonte. Na ausência desse termo, as soluções correspondem às ondas livres se propagando com velocidade c/n, em que n é o índice (linear) de refração que satisfaz $n^2 = \varepsilon^{(1)}$. Para o caso de um meio dispersivo, deve-se considerar cada componente de frequência do campo separadamente (BOYD, 2008).

Ainda, usando a equação para polarização (equação 11) e simplificando para o caso unidimensional, a equação de onda se torna,

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial x^2} - \frac{n^2}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{nl}}{\partial t^2}$$

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial x^2} - \frac{n^2}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \varepsilon_0 \mu_0 \chi^{(2)} \frac{\partial^2 E^2}{\partial t^2} + \varepsilon_0 \mu_0 \chi^{(3)} \frac{\partial^2 E^3}{\partial t^2} + \cdots. \quad (18)$$

Normalmente $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ são pequenos, mas se a magnitude do campo elétrico for elevada, suas contribuições se tornam relevantes.

Assim, se um campo elétrico puder ser expresso como

$$E(t) \propto E_0 \exp(j\omega t) + E_0^* \exp(-j\omega t), \quad (19)$$

então, $E^2(t) \propto E_0^2 \exp(2j\omega t) + 2|E_0| + E_0^{*2} \exp(-2j\omega t)$, ou seja, o primeiro e o terceiro termos mostram geração de componentes com frequência que é o dobro da frequência da radiação incidente (geração de segundo harmônico). Agora, suponha que existam dois feixes incidentes de frequências diferentes:

$$E(t) \propto E_1 \exp(j\omega_1 t) + E_1^* \exp(-j\omega_1 t) + E_2 \exp(j\omega_2 t) + E_2^* \exp(-j\omega_2 t), \quad (20)$$

então, $E^2(t)$ possui 16 termos, dos quais surgem termos relacionados à geração de segundo harmônico relativos à ω_1 e ω_2 ($E_1^2 \exp(2j\omega_1 t) + E_2^{*2} \exp(-2j\omega_2 t)$ *e* $E_2^2 \exp(2j\omega_2 t) + E_2^{*2} \exp(-2j\omega_2 t)$), termos relacionados à soma de frequência ($2E_1 E_2 \exp(j[\omega_1 + \omega_2]t) + 2E_1^* E_2^* \exp(-j[\omega_1 + \omega_2]t)$), à diferença de frequência ($2E_1 E_2 \exp(j[\omega_1 - \omega_2]t) + 2E_1^* E_2^* \exp(-j[\omega_1 - \omega_2]t)$) e à frequência "zero" (retificação óptica, $2|E_1|^2 + 2|E_2|^2$).

Portanto, a polarização induzida é capaz de gerar radiação com frequências diferentes daquele incidente, por exemplo, multiplicando a frequência fundamental para segundo, terceiro e ainda mais altos harmônicos. Como consequência, as ondas emitidas podem conter diferentes frequências daquela da onda incidente. Por isso, os processos ópticos não lineares são frequentemente chamados processos de mistura de N ondas, em que N é o número de fótons envolvidos (incluindo fótons emitidos). A duplicação de frequência é um processo de mistura de três ondas. Quanto mais fótons envolvidos no processo (ou seja, quanto maior a ordem), mais fraco é o efeito. No entanto, efeitos de ordem mais elevada podem ser

observados, mas eles requerem intensidade elevada uma vez que geralmente $\chi^{(2)} > \chi^{(3)} > ...$ Além disso, e a irradiação passa a diferir em amplitude em relação ao campo elétrico incidente.

Também é necessário haver conservação de energia e momento, o que é denominado de *phase-matching*. O máximo de eficiência que um processo pode alcançar é quando tais condições são satisfeitas (BOYD, 2008). No entanto, normalmente não mais do que um desses componentes de frequência estará presente com qualquer intensidade apreciável na radiação gerada pela interação óptica não linear, uma vez que tais condições precisam ser satisfeitas e, geralmente, não acontece para mais de um componente de frequência da polarização não linear. Assim, muitas vezes escolhe-se qual componente de frequência será irradiado por selecionar corretamente a polarização da radiação de entrada e a orientação do cristal não linear.

As equações discutidas aqui foram para o caso de um meio sem dispersão e sem perdas, e casos em que a resposta é instantânea. Também, em geral, as suscetibilidades não lineares dependem das frequências dos campos aplicados. Para outros casos, sugerimos consultar as referências (BOYD, 2008; SHEN, 2002).

As propriedades momentos de dipolo, polarizabilidade, primeira e segunda hiperpolarizabilidades podem ser calculados usando Métodos de Química Computacional. Na seção "Modelagem Computacional de propriedades de ONL", estão discutidos como tais propriedades podem ser obtidas, alguns avanços para a melhor descrição da relação estrutura × propriedade e obtenção de valores com concordância a nível quantitativo daqueles obtidos experimentalmente.

Relação entre efeitos ópticos não lineares e sistemas químicos

Ao se estudar a interação de um campo eletromagnético com um determinado material, diversos efeitos podem ser percebidos, sejam lineares ou não lineares. Na óptica não linear esses efeitos estão relacionados principalmente com a primeira e segunda hiperpolarizabilidades estáticas, $\beta(0)$ e $\gamma(0)$. Materiais com valores significativos de $\beta(0)$ e $\gamma(0)$ apresentam melhores respostas ópticas não lineares, podendo contribuir para diferentes aplicações tecnológicas. A química está diretamente relacionada principalmente ao desenvolvimento e seleção de materiais, visto que diferentes materiais podem apresentar propriedades diferentes, a depender de sua composição e estrutura.

O crescente interesse na busca de materiais com grandes propriedades ópticas não lineares macroscópicas de segunda ordem está na utilidade prática, uma vez que esses materiais podem produzir duplicadores de frequência, conversores de frequência e moduladores eletro-ópticos (capacidade de variar um ou mais dos atributos da portadora óptica como, por exemplo, a amplitude, a fase, a frequência etc. de forma controlável eletronicamente) por meio de geração de segundo harmônico, descritos por $\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$, $\chi^{(2)}(2\omega; \omega_1 \pm \omega_2)$, e $\chi^{(2)}(\omega; 0, \omega)$, respectivamente, conversão de frequência paramétrica (ou mistura) e o efeito eletro-óptico (DE LA TORRE et al., 2004).

A busca por esses materiais requer, em uma primeira etapa, a otimização do parâmetro microscópico a partir de moléculas não centrossimétricas que apresentam transferência de carga intramolecular (BARTKOWIAK, 2006; MARINESCU, 2018; ROS, 2008; DE LA TORRE et al., 2004; BOYD, 2008; SHEN, 2003). A próxima etapa após a síntese de uma molécula com propriedades ONL eficiente é produzir um arranjo macroscópico adequado que garanta uma resposta macroscópica elevada. No caso da resposta de segunda ordem ONL, o conjunto molecular precisa ser não centrosimétrico. Isso geralmente é obtido por polarização (*poling*) eletrotérmica de uma solução molecular, ou um filme revestido de spin para induzir um alinhamento preferencial, mas também por meio de crescimento de cristal, deposição de Langmuir-Blodgett (LB) e epitaxia de feixe molecular (DE LA TORRE et al., 2004), que levam a valores elevados da não-linearidade de segunda ordem.

Por outro lado, os líquidos, gases e sólidos amorfos (como vidros e alguns cristais) apresentam simetria de inversão, sendo, portanto, a susceptibilidade de segunda ordem zero e, portanto, tais materiais não podem produzir interações ópticas não lineares de segunda ordem. No entanto, tais materiais podem produzir respostas ópticas não lineares de terceira ordem, descritas por uma susceptibilidade $\chi^{(3)}$, que pode ocorrer para meios centrosimétricos e não centrossimétricos (BOYD, 2008).

Diversos tipos de materiais apresentam propriedades ópticas de segunda e terceira ordem. Os materiais orgânicos são distinguidos pelo fato de exibirem fortes propriedades ópticas não lineares (ONL) (KHOO, 1997; GÜNTER, 1997; SHEN, 2003; BOYD, 2003; BASU, 1984; BLAU, 1987; KUMAR, 2012; MARINESCU, 2018; ROS, 2008), e, diferentemente do que se tenha sido considerado anteriormente, os experimentos mostram que materiais poliméricos possuem elevado limiar para dano óptico, podendo ser maior que 10 GW/cm^2 (KUMAR, 2012).

Um protótipo de molécula orgânica extensamente estudado com alto valor de β é 4-

nitroanilina (PNA). Em unidades eletrostáticas (esu), $\beta = 34{,}5 \times 10^{-30}$ (momento de dipolo de 6.8 D). O aumento da cadeia por inclusão de conjugação produzindo o 4-amino-4'-nitrostilbeno aumentou substancialmente o valor de β para 248×10^{-30} esu. No entanto, ambas se cristalizam levando a materiais centrossimétricos, o que impede suas aplicações diretas (EATON, 1991).

Em muitos compostos orgânicos, efeitos de segunda ordem ONL surgem a partir de estruturas altamente polarizáveis, nas quais uma mudança assimétrica na densidade eletrônica deve ser produzida pela interação com o campo elétrico do laser. Espécies com elevada assimetria eletrônica apresentam propriedades ONL. Assim, a abordagem mais utilizada para fornecer altos valores de β envolve a incorporação de um grupo doador de elétrons (D) e um grupo aceitador de elétrons (A) conectado por um sistema π conjugado, dando origem aos compostos conhecidos como *push-pull*. Nessas estruturas, devido ao carácter de deslocalização dos elétrons π, a distribuição eletrônica da molécula torna-se altamente deformável perante a incidência de um campo de alta intensidade, o que induz elevadas polarizações. Além disso, a presença dos grupos D e A provocam uma assimetria na distribuição de carga da molécula, aumentando os efeitos não lineares de ordem par, que, por razões de simetria, possuem valores iguais a zero em ambientes centrossimétricos. Assim, essas moléculas polarizáveis dipolares exibem um componente de primeira hiperpolarizabilidade dominante situado na direção do eixo de transferência de carga (ROS, 2008; DE LA TORRE et al., 2004).

Vários trabalhos mostram que a magnitude de β é significativamente influenciada pela extensão da deslocalização de elétrons π; presença de grupos fortes de doadores de elétrons (─NR_2, ─NHR, ─OR, ─OH) e aceitadores de elétrons (─CF_3, ─SO_2CF_3, ─SO_3H, ─NO_2, ─CN); grandes valores de momento de dipolo e polarizabilidade, pequeno *gap* de energia HOMO-LUMO; planaridade da molécula para estruturas de ressonância neutras, polares e zwitteriônicas; a conformação; o tamanho da cadeia de oligômeros; ocorrência de processos de transferência de carga (CHAMPAGNE; KIRTMAN, 2001; MACHADO et al., 2011 B; COSTA; MACHADO, 2016; COSTA et al., 2013; MACHADO et al., 2011 A; CASTRO et al., 2016; WOJCIECHOWSKI et al., 2014; WANG et al., 2010. MACHADO et al., 2021; MARINESCU, 2018). Além disso, a presença de heteroátomos e metais em cadeias carbônicas (compostos do tipo oxazóis di- ou tri-substituídos (MENG et al. 2015), derivados piperazínico (REKHA et al. 2019), além de materiais híbridos orgânico-inorgânico (polioxoânions em superfícies metálicas (DONG et al., 2015), moléculas orgânicas confinadas

a nanopartículas híbridas (STEERTEGHEM et al., 2016), entre outros, podem levar a diferentes comportamentos nas respostas linear e não linear das propriedades elétricas desses materiais.

Recentemente, nosso grupo de pesquisa, utilizando métodos de modelagem molecular a partir de cálculos baseados na teoria do funcional da densidade para investigar oligâmeros das formas neutras da polianilina, encontrou um aumento da resposta não linear a partir da introdução de grupos doadores (D) e/ou aceitadores (A) de elétrons (MACHADO et al., 2021). Os maiores valores de β foram obtidos para os derivados pernigranilina e esmeraldina, possuindo os grupos terc-butila (D) e dicianoetenila (A) em extremidades opostas, bem como aqueles com apenas o grupo aceitador. Além disso, os sistemas oligoméricos que exibem maiores magnitudes de β apresentam transições de transferência de carga. Os valores de β previstos para a maioria das oligoanilinas funcionalizadas investigadas sugerem tais sistemas como potenciais blocos construtores para materiais não lineares de base molecular com relevante resposta ONL de segunda ordem.

Na literatura, também são encontrados trabalhos nos quais foram investigados fulerenos, polímeros, perilenos, corantes e tiofenos (KUMAR, 2012; MARINESCU, 2018; SINGER et al., 1989; GARITO et al., 1994; MARINESCU, 2018). Polímeros orgânicos conjugados com grandes respostas não lineares correlacionadas com o tempo de resposta rápido foram observados como materiais com propriedades ONL com grandes expectativas para aplicações (MARINESCU, 2018; KUMAR, 2012; GARITO et al., 1994). Também se destacam os sistemas D-A com pontes porfirinas (LECOURS, et al. 1996), polienos e caratenódes (BLANCHARD-DESCE et al., 1997; MACHADO; GAMA, 2008), complexos metálicos de valência mista (LAIDLAW et al., 2008), ferroceno e rutenoceno funcionalizados (ALAIN et al., 1996), materiais refrativos (MOERNER et al., 1997) e cristais líquidos poliméricos (LARSEN et al., 2003).

Mais recentemente, os químicos estão explorando a correlação entre a estrutura e a resposta ONL para moléculas 2D e 3D, que deve ser muito mais rica do que para moléculas 1D, uma vez que existe maior possibilidade de se realizar variações no processo de otimização e que podem ser vantajosamente associadas a outros componentes do tensor β. Isso possibilita a alteração da razão entre os componentes tensoriais fora da diagonal e das diagonais, por exemplo, pela introdução de substituintes periféricos ou por modificação do "núcleo molecular" e alteração do grupo pontual de simetria, permitindo um ajuste mais preciso da resposta de ONL (DE LA TORRE et al., 2004; ROS, 2008).

Neste ponto é importante destacar que o estudo a nível molecular de potenciais

sistemas com efeitos relevantes para ONL deve levar em consideração que as aplicações requerem materiais em vez de moléculas. Mesmo que a molécula individualmente seja não centrossimétrica e apresente elevado valor de β, a susceptibilidade do material tem que ter valor diferente de zero. Além disso, questões relacionadas ao processamento e estabilidades térmica e química dos materiais precisam ser levavas em conta. Embora se tenha avançado em pesquisas no nível molecular, um grande esforço tem sido dedicado a fornecer materiais que permitam que essas moléculas sejam processadas de forma adequada para as aplicações.

Atualmente, muitos monocristais inorgânicos são utilizados em uma variedade de aplicações fotônicas de ONL por apresentarem não linearidades macroscópicas tipicamente elevadas, altas densidades de empacotamento, estabilidades orientacionais e fotoquímicas superiores de longo prazo e sua qualidade óptica. O mesmo não acontece com os cristais orgânicos, uma vez que a maioria dos compostos orgânicos não quirais se cristalizam centrosimetricamente (EATON, 1991), sendo esta uma questão que tem sido avaliada em pesquisas recentes (MARINESCU, 2018). Estratégias como incorporação de centros estereogênicos, sistemas ligados por hidrogênio e uso de fortes interações coulômbicas têm sido utilizadas para se obter materiais com elevados valores de susceptibilidade de segunda ordem (MARINESCU, 2018). No artigo de revisão de Marinescu (2018), são relatadas moléculas orgânicas octupolares, que formam cristais não centrossimétricos. Além disso, são destacadas outras vantagens de se trabalhar com moléculas octupolares em relação às dipolares, pois a resposta de segundo harmônico (SHG) não depende da polarização do feixe incidente; os valores de β podem ser aumentados pelo aumento da transferência de carga intramolecular; e são menos propensas a sofrerem relaxamento devido à falta de momento de dipolo no estado fundamental.

Para a resposta de terceira ordem, a correlação entre estrutura e resposta é menos clara e o número de aplicações reais ainda é pequeno, embora exista um esforço da comunidade científica nesse sentido (DE LA TORRE et al., 2004).

Modelagem Computacional de propriedades de ONL

A utilização de modelos teóricos para a compreensão da estrutura da matéria no nível molecular tem permitido compreender e fazer previsões por meio de leis Físicas que contribuem para o desenvolvimento de novos materiais. A partir de tais modelos, é possível obter propriedades estruturais, eletrônicas, espectroscópicas, estudar reações químicas, estabelecer relações entre estrutura e propriedades etc. (SANTOS, 2001). Além disso,

algumas informações obtidas por meio de métodos computacionais são inacessíveis às técnicas experimentais atuais, por exemplo, por envolver experimentos difíceis ou mesmo impossíveis de se realizar sob condições extremas de pressão e temperatura, mas que podem ser simulados, auxiliando a obtenção de propriedades de condução de íons em solução, estudar conformação de moléculas (proteínas ou moléculas biológicas, por exemplo) em solução, catálise heterogênea, ação enzimática, efeito solvente, efeitos térmicos e estruturais. Além disso, o uso de tais métodos permite a conexão entre propriedades macroscópicas e microscópicas, algo que não seria possível para a maioria dos casos em que se trabalha apenas com informações experimentais.

Esses modelos são utilizados pela química computacional, que é um ramo da química que usa os princípios da ciência da computação, da física e da matemática para resolver problemas químicos, o que dá a ela um carácter interdisciplinar. Muitos dos métodos e procedimentos se utilizam da modelagem computacional que, em Química, tradicionalmente se divide em duas classes de métodos: métodos baseados em mecânica molecular e os baseados em estrutura eletrônica.

Na mecânica molecular, as moléculas são consideradas como uma coleção de átomos ligados entre si por forças elásticas ou harmônicas, descritas por funções de energia potencial das contribuições estruturais, ou seja, comprimentos de ligação, ângulos de ligação, ângulos diedros e interações não ligadas. O conjunto destas funções e seus parâmetros é conhecido como campo de força. Pelo fato de os elétrons não serem tratados explicitamente, esses métodos possuem a vantagem de demandarem menos tempo computacional para investigar sistemas moleculares complexos em relação aos métodos de estrutura eletrônica, e, por isso, podem ser utilizados para um número muito maior de átomos no sistema, incluindo moléculas de solvente. No entanto, tal simplificação precisa ser levada em conta na escolha do método para o estudo de determinados problemas, tais como aqueles que envolvem quebra e formação de ligação em reações químicas (CRAMER, 2004). Para isso, diversas abordagens híbridas conhecidas como QM/MM (do inglês *quantum mechanics/molecular mechanics*), que combinam métodos de estrutura eletrônica, que tratam explicitamente os elétrons, e métodos de simulação baseado em mecânica molecular, para amostrar o espaço de fase, tem sido utilizadas (COUTINHO; MORGON, 2007).

Os métodos de estrutura eletrônica são amplamente utilizados para determinação da estrutura química (i.e., a posição esperada dos átomos constituintes); energias (de interação) absoluta e relativa; distribuição eletrônica de carga, momento do dipolo elétrico e de multipolos superiores; frequências vibracionais; reatividade; catálise; propriedades

espectroscópicas (UV-Vis, RMN, IV); efeito solvente etc. Dentre eles, os métodos baseados em função de onda, buscam resolver a equação de Schrödinger eletrônica, utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer e a aproximação de orbitais moleculares, que fornecem os métodos Hartree-Fock (HF) e os métodos pós-HF (MPn, CISD, CCSD(T), etc.). Estes últimos visam recuperar os efeitos de correlação eletrônica e corrigir essa aproximação. Ainda, as equações HF são o ponto de partida para os métodos semiempíricos em que algumas aproximações são feitas visando diminuir a sua demanda computacional. Equações envolvendo parâmetros atômicos são utilizadas nessas aproximações que são, então, corrigidas através da otimização desses parâmetros para reproduzir propriedades moleculares experimentais (geometrias, entalpias de formação, momentos dipolares, energias de ionização, energias de excitação, forças de osciladores etc).

Além dos métodos HF, os métodos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT – *Density Functional Theory*) tem se destacado nos últimos anos devido a sua performance na obtenção de propriedades eletrônicas, espectroscópicas, magnéticas e estruturais de sistemas moleculares. Esta teoria tem sido vista como uma reformulação da mecânica quântica baseada, não em funções de onda, mas no conceito de densidade eletrônica (MARQUES; BOTTI, 2006). Seu emprego teve início com a Física do Estado Sólido, encontrando aplicações importantes no estudo de metais e semicondutores em química, depois da implementação no programa GAUSSIAN por John Pople, que foi agraciado com o prêmio Nobel em 1998 junto com Walter Kohn por suas contribuições na área da DFT. O GAUSSIAN é um pacote de *softwares* de química computacional de uso geral lançado inicialmente em 1970 por John Pople e seu grupo de pesquisa na Universidade Carnegie Mellon e vem sendo atualizado continuamente desde então, sendo um dos programas mais utilizados no mundo na área.

A implementação computacional da DFT é muito similar à HF. Sua demanda computacional é da ordem de $M^3 – M^4$ (pode ser maior ou menor, a depender do funcional), em que M é o número de funções de base, enquanto o método HF apresenta uma dependência com M^4 e os métodos correlacionados de, pelo menos, M^5. No entanto, vale ressaltar que esse escalonamento não se refere ao tempo absoluto de cálculo, mas ao tamanho do sistema (CRAMER, 2004). Algumas rotinas, algoritmos, diferentes tipos de conjuntos de funções de base etc., modificam essa demanda. Além disso, tais métodos apresentam a vantagem de ser parametrizados a dados experimentais e/ou dados obtidos de cálculos com maior nível de teoria, além de incluir efeitos de correlação eletrônica, os quais não são considerados no método HF (JENSEN, 2017).

Além das aproximações e formalismos mencionados, é comum para os métodos de estrutura eletrônica a utilização de um conjunto de funções de base no qual é expandida a função de onda ou a densidade eletrônica molecular. A qualidade e natureza desse conjunto de funções de base são determinantes para a precisão do método e também para a sua demanda computacional.

Para uma leitura direcionada aos fundamentos, aplicações e desempenho dos métodos citados recomendamos as referências: (CRAMER, 2004; JENSEN, 2017; COUTINHO; MORGON, 2007).

A otimização de materiais moleculares para aplicações ópticas não lineares (ONL) tem sido uma área de pesquisa tanto para a química experimental quanto para a química teórica e computacional. Medidas de ONL podem, inclusive, fornecer testes sensíveis e significativos para avaliar modelos teóricos da estrutura geométrica e eletrônica (COSTA; MACHADO, 2016). Uma vez que a primeira hiperpolarizabilidade está fortemente relacionada ao *design* de materiais com propriedades ONL, a busca por moléculas caracterizadas por β significativo, em nível molecular e, particularmente, em solução, constitui a etapa inicial (PRASAD; WILLIAMS, 1991; BARLOW; MARDER, 2007; LU et al., 2011; LABIDI et al., 2011).

Uma variedade de níveis de teoria pode ser utilizada para a obtenção do momento de dipolo, polarizabilidade, primeira e segunda hiperpolarizabilidades. O momento de dipolo de uma molécula reflete a inomogeneidade da distribuição de carga na molécula, ou seja, mede o grau com que as cargas positiva e negativa são distribuídas, ou seja, a polaridade da molécula. Em coordenadas cartesianas, os valores esperados dos operadores de momento de multipolo elétrico são calculados como (CRAMER, 2004),

$$\langle \vec{x}^k \vec{y}^l \vec{z}^m \rangle = \sum_{i}^{átomo} Z_i x_i^k y_i^l z_i^m - \sum_{j}^{elétrons} \int \psi_j(\vec{r_j}) \left(x_j^k y_j^l z_j^m\right) \psi_j(\vec{r_j}) d\vec{r_j}, \tag{21}$$

quando a função de onda é expressa como um único determinante de Slater. A soma em k, l e m determina o tipo de momento (0 = monopolo, 1 = dipolo, 2 = quadrupolo etc.), Z_i é a carga nuclear no átomo i. ψ_j e $\vec{r_j}$ são o orbital molecular ocupado pelo elétron j e sua coordenada no sistema cartesiano, respectivamente, e a variável de integração $d\vec{r}$ contém as coordenadas x, y e z de todos os elétrons j. Essa equação também é válida para cálculos DFT, em que as funções ψ passam a representar os orbitais Kohn-Sham.

O momento de monopolo é o mais simples, com k, l e $m = 0$, e corresponde à carga molecular. Para o momento de dipolo, um dos índices k, l e m é diferente de zero e igual a 1. Se a molécula estiver isolada no vácuo sem ação de nenhum campo externo, é obtido o

momento de dipolo permanente, $\vec{\mu}_0$. Entretanto, se um campo elétrico externo atua sobre o sistema, um novo termo no hamiltoniano irá surgir se a distribuição de carga interage com o campo elétrico e, portanto, o momento de dipolo mudará. A magnitude dessa mudança por unidade de intensidade do campo elétrico está relacionada à polarizabilidade elétrica, e pode ser calculada como (CRAMER, 2004)

$$\alpha = \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \vec{E}}. \tag{22}$$

Vale enfatizar novamente aqui a natureza tensorial de α (tensor de rank 2) e vetorial do momento de dipolo e do campo elétrico. A diferença entre o momento de dipolo elétrico permanente e aquele medido na presença de um campo elétrico é referida como o momento de dipolo induzido.

Experimentalmente, o momento dipolar é geralmente determinado medindo a mudança na energia de uma molécula quando um campo elétrico é aplicado. Este efeito é chamado de efeito Stark. Assim, podemos relacionar variações na energia (Ξ) com os coeficientes de uma expansão em série de Taylor da energia em algum vetor perturbação generalizado $\vec{X}$, (CRAMER, 2004; SUPONITSKY et al., 2008)

$$\Xi(\vec{X}) = \Xi(\vec{0}) + \left[\frac{\partial \Xi}{\partial \vec{X}}\right]_{\vec{X}=0} \cdot \vec{X} + \frac{1}{2!}\left[\frac{\partial^2 \Xi}{\partial \vec{X}^2}\right]_{\vec{X}=0} \cdot \vec{X}^2 + \frac{1}{3!}\left[\frac{\partial^3 \Xi}{\partial \vec{X}^3}\right]_{\vec{X}=0} \cdot \vec{X}^3 + \cdots, \tag{23}$$

para obter os componentes tensoriais de α_{ij}, β_{ijk}, γ_{ijkl}, por diferenciação de Ξ com relação à $\vec{X}$.

Quando a perturbação está relacionada ao campo elétrico aplicado, $\vec{X} = \vec{E}$, por exemplo, para o momento de dipolo,

$$\mu_i = \left[\frac{\partial \Xi}{\partial E_i}\right]_{\vec{E}=0}, \tag{24}$$

para a polarizabilidade,

$$\alpha_{ij} = \left[\frac{\partial^2 \Xi}{\partial E_i \partial E_j}\right]_{\vec{E}=0}, \tag{25}$$

e para a primeira hiperpolarizabilidade,

$$\beta_{ijk} = \left[\frac{\partial^3 \Xi}{\partial E_i \partial E_j \partial E_k}\right]_{\vec{E}=0}. \tag{26}$$

Se a intensidade do campo elétrico for baixa, o único termo de expansão com magnitude significativa envolve a primeira derivada e define o momento de dipolo

permanente. Em intensidades de campo mais altas, o terceiro termo, que define a polarizabilidade, começa a ganhar importância. A depender da intensidade do campo elétrico, a primeira hiperpolarizabilidade, β, a segunda hiperpolarizabilidade γ etc. começam a ser relevantes.

Experimentalmente, um campo elétrico externo pode ser estático (ω= 0) ou dinâmico, caracterizado pela frequência no sistema óptico. A dispersão, neste contexto, está associada à dependência da hiperpolarizabilidade com a frequência. No programa GAUSSIAN, a polarizabilidade e hiperpolarizabilidades são calculadas utilizando frequências estáticas usando a palavra-chave POLAR. No entanto, tais propriedades podem ser obtidas dependentes da frequência incluindo na linha de comando do input CPHF=RdFreq. A depender do método selecionado, as derivadas são calculadas analiticamente ou numericamente. Mais detalhes, opções, disponibilidade, palavras-chave relacionadas e exemplos são encontrados no site do programa GAUSSIAN.

Nesse contexto, é importante destacar que diferenças nas definições dessas quantidades por termos constantes podem levar à interpretações errôneas na comparação com os dados experimentais. Por isso, deve-se ter em mente o que é que se está calculando e com o que se está comparando. Daí a importância do conhecimento dos fundamentos e de como eles estão implementados computacionalmente nos diferentes pacotes de Química Computacional.

A magnitude total do momento de dipolo, μ, é dada por

$$\langle \mu \rangle = \left(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2 \right)^{1/2}. \tag{27}$$

A polarizabilidade média, é, então, calculada como

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii}. \tag{28}$$

Os tensores cartesianos, β_i, são definidos a partir de seus elementos tensoriais, β_{ijk}, como:

$$\beta_i = \frac{1}{3} \sum_{i,k} \beta_{ikk} + \beta_{kik} + \beta_{kki}, \tag{29}$$

em que $k = x, y, z$ e $i = x, y, z$. A partir dos tensores cartesianos, pode-se obter a primeira hiperpolarizabilidade média total, $\langle \beta \rangle$, ou β_{mol},

$$\beta_{mol} = \langle \beta \rangle = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2}. \tag{30}$$

Nos cálculos utilizando métodos semiempíricos implementados no programa MOPAC (STEWART, 2016), usam $\beta_{ijk} = \beta_{ikj}$, fornecendo, portanto, 18 componentes distintas do

tensor (Da Silva et al., 2009; STEWART, 2016). Em cálculos no nível DFT utilizando o programa GAUSSIAN, apenas 10 elementos são calculados, sendo $\beta_{ij} = \beta_{ji}$. No material suplementar encontra-se um código computacional escrito em FORTRAN que lê os componentes de um arquivo de input (que o usuário prepara a partir do arquivo de saída – output – do GAUSSIAN de um cálculo usando a palavra-chave POLAR) e calcula o valor médio da polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade. Também são disponibilizadas instruções para gerar o executável e rodar o programa.

Vale ressaltar que as unidades para polarizabilidade e hiperpolarizabilidade no Gaussian são fornecidas em unidades atômicas. As unidades em que normalmente são registrados os valores experimentais são cm^3 e cm^5/esu, respectivamente. Assim, para a polarizabilidade o fator de conversão de $Bohr^3$ para cm^3 é $1{,}4819 \times 10^{-25}$, e para a hiperpolarizabilidade o fator de conversão de $Bohr^5/e$, em que e é o valor de carga elementar para cm^5/esu é $8{,}6393 \times 10^{-33}$ (1 Bohr = $5{,}2917721067(12) \times 10^{-9}$ cm; $e = 1{,}60217653(14) \times 10^{-19}$ C; 1 C = 2997924579,99957 esu).

No entanto, cuidado adicional deve ser tomado na comparação com os dados experimentais, uma vez que diferentes grupos adotam diferentes formas de expressar a equação para a polarização, que pode ser escrita como uma expansão da série de Taylor ou por uma série de potências. Nesse caso, os fatores numéricos 1/n! estão implicitamente incluídos nos componentes do tensor de hiperpolarizabilidade. Na literatura essas diferentes convenções são chamadas de convenção T e convenção B, respectivamente, e costumam causar confusões na comunidade ao comparar os valores de hiperpolarizabilidade obtidos de diferentes ferramentas experimentais ou computacionais. As referências (REIS, 2006; WILLETS et al., 2006; CASTET et al., 2012) trazem uma discussão sobre os problemas na comparação entre hiperpolarizabilidades obtidas teoricamente e experimentalmente. Para o projeto molecular racional de materiais com propriedades ONL eficazes por meio de propriedades moleculares, tais como hiperpolarizabilidades, Suponitsky e colaboradores (2008) sugerem a comparação entre as razões dos valores obtidos teoricamente para duas ou mais moléculas de interesse que foram calculadas no mesmo nível da teoria e razão das medidas realizadas no mesmo laboratório usando as mesmas convenções e valores de referência.

Vários métodos teóricos têm sido utilizados para o cálculo das hiperpolarizabilidades moleculares, desde abordagens semiempíricas (WILLETTS et al., 1992; CARDOSO et al., 2010) até os mais sofisticados métodos *ab initio* e híbridos (SALEK

et al., 2005; BULAT et al., 2005; PERPÈTE et al., 2007; LABIDI et al., 2011; COROZZI et al., 2009; CASTET; CHAMPAGNE, 2012; CASTET et al., 2012; TORRENT-SUCARRAT et al., 2003; SKWARA et al., 2007; SUPONITSKY et al., 2008, PERPÈTE et al., 2007; LU et al., 2011; LABIDI et al., 2011; BALAKINA; NEFEDIEV, 2006; INERBAEV et al., 2011; CARDOSO et al., 2010; COROZZI et al., 2009; NAVES et al., 2011). O desafio do trabalho teórico nesta área é a demanda por recursos computacionais. A fim de obter uma estimativa precisa de β, o método de cálculo pode ser computacionalmente intensivo, pois a estimativa confiável geralmente requer níveis teóricos que incluem correlação eletrônica e conjuntos de base grandes com polarização e funções difusas (TORRENT-SUCARRAT et al., 2003; SKWARA et al., 2007; SUPONITSKY et al., 2008, PERPÈTE et al., 2007). A correlação eletrônica (LABIDI et al., 2011), a dispersão de frequência, os efeitos do ambiente (LU et al., 2011; LABIDI et al., 2011; BALAKINA; NEFEDIEV, 2006; INERBAEV et al., 2011; CARDOSO et al., 2010; COROZZI et al., 2009) e as contribuições vibracionais podem ser importantes, particularmente para moléculas pequenas (COROZZI et al., 2009; NAVES et al., 2011); e contribuições vibracionais de ponto zero são conhecidas por atingirem tipicamente 10% -15% da contraparte eletrônica. Além disso, as moléculas candidatas típicas geralmente possuem dezenas de átomos e os métodos *ab initio* rigorosos possuem uma demanda computacional que aumenta bastante com o número de átomos na molécula (CASTET et al., 2012). Outro aspecto envolve os efeitos associados ao empacotamento cristalino e às interações intermoleculares que também devem ser avaliados, pois podem levar à grandes diferenças entre as respostas ONL de segunda ordem (LABIDI et al., 2011).

Alguns funcionais DFT de troca-correlação convencionais mostraram-se inadequados para avaliar as respostas ONL, sendo útil apenas para avaliar tendências (PERPÈTE; JACQUEMIN, 2007; LI et al., 2009; CARDOSO et al., 2010). No entanto, em um extenso estudo avaliando o desempenho de funcionais DFT de moléculas pequenas (modelos para dipolo puro e octupolo puro), foi verificado que funcionais GGA híbridos com correção de longo alcance LC-BLYP (apenas troca HF), e o os funcionais M05-2X e M06-2X (respectivamente, 56% e 54%, de troca HF) tiverem um ótimo desempenho para esse conjunto de moléculas, o que levou os autores a sugerirem que os melhores funcionais são híbridos com correção de longo alcance e que incluem quantidades substanciais de troca de HF. Recentemente, foi proposto o uso do funcional híbrido de troca e correlação com correção de longo alcance CAM-B3LYP como um bom balanço entre custo computacional e exatidão para obtenção de respostas óptica não linear em moléculas que apresentam transferência de

carga intramolecular (SAMANTA et al., 2019). Quando se utiliza a razão entre valores de hiperpolarizabiliades para duas moléculas na comparação em uma série homóloga de moléculas, normalmente é suficiente nível semiquantitativo de exatidão (SUPONITSKY et al., 2008).

Com maior poder computacional, moléculas maiores e/ou mais complexas podem ser tratadas com métodos mais precisos, além de possibilitar a investigação do efeito do solvente, uma vez que a presença do solvente pode alterar diversas propriedades das moléculas, influenciando reações químicas e propridades eletrônicas (COUTINHO; MORGON, 2007). Por exemplo, a magnitude da hiperpolarizabilidade pode aumentar consideravelmente por mais de uma ordem de grandeza apenas quando se realiza uma mudança no meio no qual a molécula está inserida (COUTINHO; MORGON, 2007; BRÉDAS et al., 1994; CHAMPAGNE et al., 1998; MOURA et al., 1996). Métodos de cavidade dielétrica (RAY, 2004 A E B; WANG et al., 2003; ZHU et al., 2002, CASTET et al., 2012) e métodos híbridos mecânica quântica/mecânica molecular (QM/MM) (JENSEN e VAN DUIJNEN, 2005; JENSEN et al., 2003) tem sido utilizados para considerar o efeito do solvente. Assim, muitos sistemas/propriedades foram revisitados, incluindo o estudo do efeito do meio (CASTET et al., 2012; GUTHMULLHER; SIMON, 2006, JENSEN; DUIJNEN, 2005; INERBAEV et al., 2011).

Muitas pesquisas mostram a importância do efeito do ambiente para a reprodução da tendência experimental e/ou mesmo concordância absoluta (LU et al., 2011; LABIDI et al., 2011; BALAKINA; NEFEDIEV, 2006; INERBAEV et al., 2011; CARDOSO et al., 2010; COROZZI et al., 2009). Por exemplo, Perpète et al. (2007) afirmam que a inclusão de efeitos do solvente é essencial para uma estimativa precisa das propriedades ópticas não lineares de derivados *push-pull*. No entanto, conforme discutido por Cammi et al. (1998) os fatores de campo locais dependem da forma da cavidade que envolve a molécula. Também Suponitsky et al. (2008) descobriram que o erro devido à negligência dos efeitos do solvente e frequência pode estar na faixa de 15% a 45%, o que é comparável com a incerteza dos dados experimentais. Portanto, a dependência do solvente e da frequência seria desprezada.

Modelos contínuos de solvatação tem sido bastante utilizados para descrever interações soluto-solvente. Estes modelos substituem os graus de liberdade de parte do sistema por uma função de distribuição. Como nessa abordagem os graus de liberdade são tratados implicitamente, há uma redução da demanda computacional quando se compara com abordagens nas quais as moléculas do solvente são tratadas explicitamente. Diversos modelos de solvatação implítica tem sido propostos desde a introdução por Onsager (1936) do modelo

de campo de reação. Nesse modelo, a distribuição de cargas do soluto interage com o campo de reação no dielétrico contínuo (solvente) na superfície da cavidade, que causa uma mudança na polarização do soluto, chamado reação de campo autoconsistente. O potencial total da interação eletrostática soluto-solvente deve satisfazer a equação não homogênea de Poisson e o campo de reação autoconsistente pode ser obtido por integração numérica. Os diferentes modelos contínuo de solvatação se originam das soluções dessas equações, dentre os quais podemos citar o modelo do contínuo polarizável (PCM, do inglês *Polarizable Continuum Model*) (MARENICH; CRAMER; TRUHLAR, 2009; TOMASI; MENNUCCI; CAMMI, 2005).

No entanto, a depender do sistema, interações específicas podem descrever melhor o efeito do solvente. Por exemplo, ligações de hidrogênio entre moléculas de solvente (água) e moléculas aromáticas foram investigadas por Guthmuller e Simon (2006). Eles observaram que essas interações levam ao aumento das hiperpolaribilidades diagonais (β_{zzz}). Foram testadas várias posições para as ligações de hidrogênio dessas moléculas com a água, mas os resultados mais expressivos foram para as moléculas de água diretamente ligadas aos grupos específicos (grupos nitro, por exemplo). A formação de ligações de hidrogênio pode afetar tanto a energia de estados excitados de diferentes formas quanto a intensidade das transições. Por exemplo, em compostos carbonílicos influencia a transição $n \rightarrow \pi^*$ por tal interação estabilizar melhor o estado fundamental que o estado excitado, que possui menor momento de dipolo. No caso da p-nitroanilina (PNA), uma das moléculas orgânicas mais simples com forte solvatocromismo e propriedades ópticas não lineares, influencia a intensidade da banda de absorção associada à transição CT $\pi \rightarrow \pi^*$ (BARTKOWIAK, 2006).

Outro aspecto que precisa ser levado em consideração é que a otimização de materiais para dispositivos ópticos não lineares requer a compreensão dos processos ONL em função da estrutura molecular eletrônica e geométrica. Muitas modelagens computacionais são realizadas de moléculas isoladas (fase gás). Portanto, deve-se ter cautela na extrapolação para o caso macroscópico, pois é necessário levar em consideração as diferentes conformações, que são influenciadas pelas condições experimentais, tais como tipo de solvente, temperatura, pressão, concentração etc. e podem alterar o valor de β, uma vez que a distância da deslocalização dos portadores de carga pode ser alterada e, em consequência, as propriedades elétricas da amostra. Além disso, o efeito do ambiente em um cristal, filme, solução, entre outros, pode levar à alteração substancial de sua resposta óptica não linear em comparação com a fase gasosa (WEI; FAUL, 2008; BRÉDAS et al., 1991). Para aplicações práticas,

portanto, isso deve ser levado em consideração no projeto de novos materiais ópticos não lineares (BARTKOWIAK, 2006, BARTKOWIAK et al. 2000).

Assim, de forma geral, e a depender do tipo e tamanho do sistema, tradicionalmente se sugeria que as otimizações de geometria fossem realizadas no nível MP2/6-31G(d), por terem mostrado um bom desempenho para a maioria das geometrias (SUPONITSKY et al., 2008; CURTISS et al., 2001, PERPÈTE et al., 2007; LABIDI et al., 2011). No entanto, funcionais DFT também são podem ser utilizados para esta tarefa, inclusive com ótima relação custo/benefício para a maioria dos funcionais DFT. O método MP2, cuja maior parte dos efeitos de correlação eletrônica está incluída, conforme mostrado em trabalhos anteriores (CASTET et al., 2012) como sendo essenciais, tem apresentado ótimo desempenho nas respostas ONL estáticas. Funcionais DFT híbridos que incluem correção de longo alcance e troca HF, quando combinados com um conjunto de funções de base adequado, apresentam um bom desempenho, tal como os funcionais LC-BLYP, CAM-B3LYP, M05-2X e M06-2X (LU et al., 2011; CASTET; CHAMPAGNE, 2012), que, por terem menor demanda computacional que o método MP2, pode ser útil na avaliação de séries de moléculas. Quanto ao conjunto de funções de base, Suponitsky et al. (2008) sugerem que a adição de um conjunto de polarização e funções difusas é suficiente, recomendam o uso do conjunto de base 6-31+G(d) para obter as razões de hiperpolarizabilidade em série homóloga de moléculas, e ressaltam que aumento adicional do conjunto de funções de base não tem efeito significativo nos valores das primeiras hiperpolarizabilidades.

Neste trabalho, ilustramos a utilização da modelagem molecular para tratar o problema do efeito do solvente para compostos aromáticos pequenos e estendidos que contêm doadores e aceitadores de elétrons que foram previamente estudados experimentalmente em solução (DMSO) por Singer et al. (1989). A seguir, estão descritos os procedimentos computacionais utilizados e, posteriormente, os resultados obtidos.

Procedimentos Computacionais

O programa GaussView 5.0 foi utilizado para a criação e visualização das estruturas moleculares das moléculas orgânicas. Os cálculos da magnitude da hiperpolarizabilidade (β) (estática) relativa à geração de segundo harmônico (SHG), e da magnitude da polarizabilidade elétrica (α) para os compostos selecionados foram realizados através do método MP2 (teoria da perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem) e DFT associado ao conjunto de funções

de base 6-311+G(d). Todas as geometrias dos sistemas foram previamente otimizadas e caracterizadas como estruturas de ponto mínimo nas respectivas superfícies de energia potencial (PES), utilizando o mesmo nível de teoria empregado no procedimento de otimização de geometria, uma vez que tal procedimento só tem validade quando as primeiras derivadas da energia em relação ao deslocamento dos átomos são zero (OCHTERSKI,1999).

As propriedades ópticas não lineares dos sistemas foram obtidas através da abordagem CPKS (*coupled perturbed Kohn-Shan*) (COHEN; ROOTHAAN, 1965; MEYER; SCHWEIG, 1973). A partir das componentes dos tensores calculados e disponibilizados no arquivo de saída do programa (output), pode-se calcular os valores das polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade média totais por meio das equações 28-30, que foram implementadas no programa disponibilizado no material suplementar.

Os efeitos do solvente foram contabilizados usando modelos do contínuo polarizável (PCM) com o formalismo de equação integral (IEFPCM) (TOMASI; PERSICO, 1994; TOMASI et al., 2005), em particular, o modelo de solvatação SMD, baseado na densidade eletrônica do soluto e num modelo contínuo do solvente definido pelas constantes dielétricas e as tensões nas superfícies atômicas (MARENICH, et al., 2009); e o CPCM (do inglês *Conductor-like Polarizable Continuum Model*), em que o solvente é tratado como um contínuo polarizável semelhante a um condutor e os principais parâmetros para definir o método são o índice de refração e a constante dielétrica do meio (BARONE; COSSI, 1998; COSSI et al., 2003). Esses modelos descrevem o ambiente molecular como um contínuo polarizável sem estrutura caracterizado (entre outros parâmetros) por sua permissividade dielétrica macroscópica. Alguns autores (LABIDI et al., 2011; BALAKINA; NEFEDIEV, 2006) mostram que os efeitos do solvente nas geometrias para respostas de ONL são insignificantes. Assim, as propriedades elétricas foram obtidas para as moléculas no vácuo e em solução para as geometrias obtidas também na fase gás, para avaliar o efeito da metodologia empregada e do solvente para se obter concordância quantitativa com os valores obtidos experimentalmente. Todos os cálculos foram efetuados utilizando o código computacional Gaussian09.

Esses resultados estão brevemente discutidos na seção a seguir.

Resultados

As estruturas selecionadas após levantamento bibliográfico para a avaliação do efeito solvente são compostos aromáticos pequenos, derivados do azobenzeno e estilbeno, que

contêm grupos aceitadores e doadores de elétrons, que foram previamente investigados experimentalmente em solução (solvente dimetilsulfóxido – DMSO) por Singer *et al.* (1989). Tais sistemas possibilitam ilustrar o efeito de doadores e aceitadores de elétrons, bem como do comprimento da cadeia π conjugada e da conformação (isomeria geométrica *cis* × *trans*). Além disso, tais moléculas são relativamente simples para que possam ser obtidas propriedades por métodos de estrutura eletrônica. Neste trabalho, as moléculas selecionadas foram: N-etill-N-(2-hidroxietil)-4-(4-nitrofenilazo)anilina (conhecido como corante azo disperse red 1) (**1**), 4-(4-Nitrofenilazo)anilina (disperse orange 3) (**2**) e 4-(N,N-dimetilamino)-4‘(2,2-dicianovinil)estilbeno) (**3**). As moléculas **1** e **2** possuem grupos nitro (─NO_2), grupo aceitador de elétrons, e grupo amino (**1**: ─NR_2; **2**: ─NH_2), doador de elétrons. A molécula **3** contém o grupo aceitador cianovinílico, previamente sugerido para a incorporação em moléculas voltadas para óptica não linear (STAMATOFF et al., 1986).

De fato, esses vários compostos apresentam valores da susceptibilidade de segunda ordem molecular significativos, os quais foram medidos através da técnica de geração de segundo harmônico induzida pelo campo. Os valores experimentais de primeira hiperpolarizabilidade estática (β_{mol}) para essas moléculas orgânicas se encontram na faixa de 77×10^{-30} cm^5 esu^{-1} a 390×10^{-30} cm^5 esu^{-1}, os quais foram obtidos através do modelo de dois níveis.

Foram realizados cálculos de otimização de geometria e caracterização das estruturas por meio da análise das frequências vibracionais utilizando os métodos B3LYP e MP2. Pequenas diferenças foram observadas nas distâncias e ângulos de ligação e resultados preliminares mostram que os valores calculados de β_{mol} para as estruturas obtidas no nível B3LYP/6-31+G(d) apresentaram erros similares ou até menores àqueles obtidos para a estrutura calculada com o método MP2 (não discutido nesse trabalho). Assim, os valores apresentados aqui são para as estruturas calculadas no nível B3LYP/6-31G(d).

Singer et al. (1989) sugerem que solventes apróticos, como o DMSO ($\varepsilon = 46{,}826$), são mais apropriados para serem utilizados experimentalmente para obter as propriedades moleculares, pois modelos de campo locais não se aplicam a solventes próticos. Assim, o efeito do solvente foi avaliado na obtenção dos valores da primeira hiperpolarizabilidade, cujo solvente escolhido foi o mesmo utilizado no trabalho experimental, utilizando o modelo SMD e o modelo CPCM, uma vez que vários estudos teóricos, conforme discutido anteriormente, demonstram que o efeito de solvente é fundamental para reproduzir os valores experimentais,

ou mesmo para indicar a tendência observada em diversas classes de moléculas apresentando propriedades ópticas não lineares (ONL).

Os valores médios calculados de μ, α e β, com os métodos B3LYP, CAM-B3LYP e MP2, para as moléculas isoladas e em solvente (DMSO), assim como os valores experimentais para comparação estão registrados na Tabela 1. Ao compararmos os valores obtidos com os experimentais, nota-se que os cálculos realizados com o método MP2, utilizando a estrutura optimizada com o nível B3LYP/6-31+G(d) e sem o efeito solvente, apresentam erros relativos menores, se aproximando mais dos valores obtidos experimentalmente, em relação aos resultados obtidos com os funcionais DFT. No entanto, a não inclusão do efeito solvente leva a um desempenho ruim de todos os métodos avaliados na comparação quantitativa com os valores experimentais, embora, as tendências experimentais entre as moléculas sejam aproximadamente mantidas.

De fato, a inclusão do efeito solvente leva a um aumento dos valores das primeiras hiperpolarizabilidades. Em especial, o método SMD apresentou melhores resultados na comparação com os resultados experimentais. No entanto, os valores de momento de dipolo de algumas moléculas variaram bastante, o que sugere que a não inclusão do efeito do solvente pode levar à modificação na estrutura e densidade de carga devido à relaxação nesse meio. O método CPCM não mostrou desempenho relevante que justifique seu uso, apresentando erros relativos maiores quando comparado ao método SMD. O funcional CAM-B3LYP, apresentou um desempenho melhor do que o método MP2 quando foi incluído o efeito solvente através do método SMD, o que corrobora com os resultados obtidos por Lu et al. (2011) para obtenção de respostas óptica não linear em moléculas que apresentam transferência de carga intramolecular.

Vale ressaltar a diferença obtida dos valores registrados para o nível de cálculo MP2/6-311+G(d). Duas entradas, a saber MP2/6-311+G(d) e MP2/6-311+G(d)‡, mostram, respectivamente, os valores obtidos para as estruturas otimizadas no nível de teoria B3LYP/6-31+G(d) e MP2/6-31+G(d). Embora os valores das propriedades estejam mais próximos dos valores experimentais, a não inclusão do solvente para o cálculo da propriedade é mais relevante do que pequenas diferenças na estrutura resultantes devido ao uso de diferentes métodos para obtê-la.

A introdução de grupos aceitadores e doadores de elétrons resulta no aumento dos valores de primeira hiperpolarizabilidade (KATZ et al., 1987). Avaliando-se as estruturas e comparando as respostas não linear, observa-se o aumento da primeira hiperpolarizabilidade

com o forte grupo aceitador de elétrons, o cianovinil (Estrutura **3**). O efeito da substituição da amina, quando se compara os resultados obtidos para as moléculas **1** e **2** é pouco pronunciado. Os valores do *gap* de energia HOMO-LUMO calculados no nível CAM-B3LYP/6-311+G(d) (**1**: 5,02 eV; **2**: 5,30 eV; **3**: 4,56 eV) corroboram com a correlação sugerida entre menores gap e maiores valores da primeira hiperpolarizabilidade molecular. Essas correlações estão de acordo com aqueles obtidos experimentalmente e discutidos anteriormente. Além disso, para esse conjunto de moléculas foi obtida concordância quantitativa com a inclusão do efeito do solvente por meio de métodos implícitos, sendo o funcional DFT CAM-B3LYP o que obteve melhor desempenho.

Os resultados discutidos até aqui foram para as estruturas com isomeria *cis*. Para tal conjunto de moléculas, também foram consideradas as estruturas com geometria correspondente à *trans* em torno da ligação entre os dois átomos de nitrogênio, no caso das moléculas **1** e **2**, e em torno da dupla ligação entre os átomos de carbono da molécula **3**. A importância dessa avaliação está no fato da pesquisa desenvolvida por Singer et al. (1989), nos quais estão apresentados os valores experimentais obtidos, os autores não deixarem clara a isomeria geométrica dos compostos em questão. Além disso, vale ressaltar que as conformações (ou seja, a isomeria causada pela rotação em torno de ligações simples) são influenciadas por vários fatores, tais como solventes, presença e fração molar de dopantes, natureza química do dopante e da matriz polimérica em um *blend* (LASKA, 2004) etc., que não foram considerados neste trabalho. Assim, os resultados apresentados aqui podem ser úteis para os sistemas sob condições selecionadas, que tornam possível a restrição das conformações dos compostos, desde que a conformação fortemente influencia a distância de deslocalização dos grupos de cargas e, consequentemente, nas propriedades elétricas da amostra. Para aplicações práticas, o uso de tais procedimentos, em especial, para o *design* de novas moléculas, pode necessitar de análises adicionais, conforme pontuado nas seções anteriores.

Os resultados obtidos utilizando o método MP2/6-311+G(d) em meio solvente (SMD) para os isômeros correspondentes ao *trans* apresentam maiores valores de μ, α, β. Além disso, nota-se um aumento considerável dos valores de β com relação aos respectivos isômeros *cis*. Isso também vale para os valores de momento de dipolo. Este aumento se dá devido à mudança de estrutura das moléculas: os isômeros *trans* tem seus grupos doador-aceitador mais distantes uns dos outros, aumentando seu momento de dipolo e apresentando valores de β mais elevados. Essa distância entre doador e aceitador acontece para a maioria dos isômeros

trans. Apesar dos autores não deixarem clara a isomeria geométrica dos compostos utilizados, os valores calculados das propriedades elétricas sugerem que a isomeria das moléculas avaliadas aqui e utilizadas no trabalho experimental é *cis*.

1 **2** **3**

Figura 1: Estruturas moleculares com isomeria *cis* obtidas com o nível B3LYP/6-31+G(d). Representação em bolas e varetas. Em cinza, estão representados os átomos de carbono, em azul, átomos de nitrogênio, em vermelho, átomos de oxigênio e em branco, átomos de hidrogênio.

Tabela 1: Valores de α, β_{mol} e μ calculados com diferentes níveis para as estruturas obtidas sem solvente no nível B3LYP/6-31+G(d). Para comparação, também estão apresentados os valores obtidos experimentalmente por Singer et al. (1989). Os valores entre parênteses correspondem aos erros relativos (em relação aos valores experimentais).

	Nível de teoria	1	2	3
μ (D)	**B3LYP/6-311+G(d)**	8,1 (6,9%)	7,7 (2,7%)	11,6 (41,5%)
	MP2/6-311+G(d)	6,9 (20,7%)	6,4 (14,7%)	9,4 (14,6%)
	MP2/6-311+G(d)[‡]	5,5 (36,8%)	4,2 (44,0%)	7,8 (4,9%)
	MP2/6-311+G(d) (SMD)	8,9 (2,3%); 11,5 (32,2%)[⊥]	6,5 (13,3%); 10,4 (38,7%)[⊥]	9,5 (15,9%); 13,6(65,9%)[⊥]
	MP2/6-311+G(d) (CPCM)	6,8 (21,8%)	5,2 (30,7%)[⊥]	9,3 (13,4%)
	CAM-B3LYP/6-311+G(d)	7,4 (14,9%)	7,2 (4,0%)	10,8 (31,7%)
	CAM-B3LYP/6-311+G(d) (SMD)	9,5 (9,2%)	9 (20,0%)	13,6 (65,9%)
	Experimental	8,7	7,5	8,2
α ($\times 10^{-23}$ cm^3)	**B3LYP/6-311+G(d)**	4,1 (21,2%)	3,1 (27,9%)	5,2 (6,1%)
	MP2/6-311+G(d)	3,8 (26,9%)	2,9 (32,6%)	4,6 (6,1%)
	MP2/6-311+G(d) [‡]	4,8 (7,7%)	3,7 (14,0%)	5,5 (12,2%)
	MP2/6-311+G(d) (SMD)	5,5 (5,8%) 6,4 (23,1%)[⊥]	7,9 (83,7 %) 4,9 (14,0%)[⊥]	11,5 (134,7%) 7,7 (57,1%)[⊥]

	MP2/6-311+G(d) (CPCM)	3,6 (30,8%)	2,8 (34,9%)	4,2 (14,3%)
	CAM-B3LYP/6-311+G(d)	3,8 (26,9%)	2,9 (32,6%)	4,7 (4,1%)
	CAM-B3LYP/6-311+G(d) (SMD)	5,6 (7,7%)	4,4 (2,3%)	6,9 (40,8%)
	Experimental	5,2	4,3	4,9
β_{mol} ($\times 10^{-30}$ cm^5/esu)	**B3LYP/6-311+G(d)**	63 (49,6%)	45 (56,3%)	212 (34,4%)
	MP2/6-311+G(d)	44 (64,8%)	28 (72,8%)	118 (63,5%)
	MP2/6-311+G(d)[‡]	71 (43,2%)	48 (53,4%)	119 (63,2%)
	MP2/6-311+G(d) (SMD)	138 (10,4%) 534 (327%)[⊥]	84 (18,4%) 370 (259%)[⊥]	310 (4,0%) 920(185%)[⊥]
	MP2/6-311+G(d) (CPCM)	29 (76,8%)	19 (81,6%)	52 (83,9%)
	CAM-B3LYP/6-311+G(d)	40 (68%)	27 (73,8%)	111 (65,6%)
	CAM-B3LYP/6-311+G(d) (SMD)	136 (8,8%)	88 (14,6%)	347 (7,4%)
	Experimental	125	103	323

[‡]Estrutura obtida no nível MP2/6-31+G(d) para a molécula isolada.

[⊥]Valores referentes às respectivas moléculas com isomeria geométrica correspondente à *trans*.

Conclusões

Historicamente é possível observar um avanço desde 1960 na área de ONL, quando teve destaque as pesquisas que relacionam a interação da radiação de altas intensidades com a matéria, cujas aplicações tecnológicas são de extrema relevância. Desde então, diversos grupos têm se dedicado à compreensão da relação entre estrutura e propriedade, bem como na viabilização de tais compostos como materiais adequados para aplicações tecnológicas. Destaca-se também a importância da modelagem computacional, em particular, na etapa inicial do *design* de novos compostos com aplicações em ONL. Assim, devido ao caráter interdisciplinar, a colaboração entre pesquisadores com conhecimentos em diversas áreas, tais como física, ciência dos materiais, química, matemática, computação e engenharia, é crucial para seu avanço.

Neste trabalho foram introduzidos os conceitos e fundamentos da ONL para auxiliar na compreensão de sua relação com a química e *design* de novos compostos. Além disso, mostrou-se como ferramentas de Química Computacional podem ser úteis na previsão de propriedades e investigação de tal relação. Também foi discutida uma aplicação de métodos de química computacional (DFT – por meio dos funcionais B3LYP e CAM-B3LYP – e MP2)

no qual foram avaliadas propriedades de óptica não linear (ONL), tais como a primeira hiperpolarizabilidade (β), de estruturas selecionadas da literatura que possuem dados experimentais disponíveis. Este estudo mostrou a importância de se levar em consideração o efeito solvente para se alcançar concordância quantitativa com os valores obtidos de experimentos realizados em solução. Para o conjunto de moléculas avaliado, o nível de cálculo CAM-B3LYP/6-311+G(d), SMD//B3LYP/6-31+G(d), ou seja, a obtenção das propriedades com o nível de cálculo CAM-B3LYP/6-311+G(d) e inclusão do efeito solvente por meio do modelo SMD da estrutura otimizada isolada no nível B3LYP/6-31+G(d), se mostrou adequado para a obtenção de tais propriedades.

Informações Suplementares

Informações Suplementares estão disponíveis gratuitamente em https://rvq.sbq.org.br/. Código computacional em FORTRAN para cálculo de propriedades médias (polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidades) a partir de outputs dos cálculos realizados no GAUSSIAN; energia eletrônica, frequência vibracional harmônica mais baixa e coordenadas cartesianas das moléculas obtidas no nível B3LYP/6-31+G(d).

Referências Bibliográficas

Alain, V.; Blanchard-Desce, M.; Chen, C. T.; Murder, S. R.; Fort, F.; Barzoukas, M.; Large optical nonlinearities with conjugated ferrocene and ruthenocene derivatives. *Synthetic metals* **1996**, 81, 133-136. [Crossref]

Balakina, M. Y.; Nefediev, S. E.; Solvent effect on geometry and nonlinear optical response of conjugated organic molecules. *International journal of quantum chemistry* **2006**, 106, 2245-2253. [Crossref]

Barlow, S.; Marder, S. R.; Nonlinear Optical Properties of Organic Materials. in Functional Organic Materials, Edited by Müller, T. J. J.; Bunz, U. H. F. 2006. [Crossref]

Barone, V.; Cossi, M.; J. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 1995-2001; [Crossref]

BARTKOWIAK, W.; Kovalenko, S. A.; Schanz, R.; Farztdinov, V. M.; Hennig, H.; Ernsting, N. P.; Femtosecond relaxation of photoexcited para-nitroaniline: solvation, charge transfer, internal conversion and cooling. *Chemical Physics Letters* **2000**, 323, 312-322. [Crossref]

Bartkowiak, W.; *Solvatochromism And Nonlinear Optical Properties Of Donor-Acceptor π-Conjugated Molecules*; Papadopoulos, M. G.; Sadlej, A. J.; Leszczynski, J., eds.; Non-Linear Optical Properties of Matter: Springer, 2006, cap. 9. [Crossref]

Basu, S.; A review of nonlinear optical organic materials. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1984**, *23*, 183-186. [Crossref]

Blanchard-Desce, M.; Alain, V.; Bedworth, P. V.; Marder, S. R.; Fort, A.; Runser, C.; Barzoukas, M.; Lebus, S.; Wortmann, R.; Large quadratic hyperpolarizabilities with donor–acceptor polyenes exhibiting optimum bond length alternation: correlation between structure and hyperpolarizability. *Chemistry–A European Journal* **1997** 3, 7, 1091-1104. [Crossref]

Boyd, R. B.; *Nonlinear Optics*, 3ª ed., Academic Press, 2008.

Brédas, J. L.; Adant, C.; Tackx, P.; Persoons, A.; Third-order nonlinear optical response in organic materials: theoretical and experimental aspects. *Chemical reviews* **1994**, 94, 243-278. [Crossref]

Brédas, J. L.; Quattrocchi, C.; Libert, J.; MacDiarmid, A. G.; Ginder, J. M.; Epstein, A.; Influence of ring-torsion dimerization on the band gap of aromatic conjugated polymers. *Physical Review B* **1991**, 44, 6002. [Crossref]

Bulat, F. A.; Toro-Labbé, A.; Champagne, B.; Kirtman, B.; Yang, W.; Density-functional theory (hyper) polarizabilities of push-pull π-conjugated systems: Treatment of exact exchange and role of correlation. *The Journal of chemical physics* **2005**, 123, 014319. [Crossref]

Cammi, R.; Mennucci, B.; Tomasi, J.; On the calculation of local field factors for microscopic static hyperpolarizabilities of molecules in solution with the aid of quantum-mechanical methods. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102, 870-875. [Crossref]

Cardoso, C.; Abreu, P. E.; Milne, B. F.; Nogueira, F.; Computational study of molecules with high intrinsic hyperpolarizabilities. *The Journal of Physical Chemistry A*, **2010**, 114, 10676-10683. [Crossref]

Castet, F.; Bogdan, E.; Plaquet, A.; Ducasse, L.; Champagne, B.; Rodriguez, V.; Reference molecules for nonlinear optics: A joint experimental and theoretical investigation. *The Journal of chemical physics* **2012**, 136, 024506. [Crossref]

Castet, F.; Champagne B.; Assessment of DFT exchange–correlation functionals for evaluating the multipolar contributions to the quadratic nonlinear optical responses of small reference molecules. *Journal of chemical theory and computation* **2012**, 8, *6*, 2044–2052. [Crossref] [PubMed]

Castro, M. C. R.; Belsley, M.; Raposo, M. M. M.; Push–pull second harmonic generation chromophores bearing pyrrole and thiazole heterocycles functionalized with several acceptor moieties: syntheses and characterization. *Dyes and Pigments* **2016**, 128, 89-95. [Crossref]

Champagne, B.; Kirtman, B.; *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*; Nalwa H. S., eds.; Nonlinear Optical Material, Academic Press, 2, 2001.

Champagne, B.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Cammi, R.; Tomasi; T.; An ab initio time-dependent Hartree–Fock study of solvent effects on the polarizability and second hyperpolarizability of polyacetylene chains within the polarizable continuum model. *Chemical physics* **1998**, 238, 153-163. [Crossref]

Cohen, H. D.; Roothaan, C. C. J.; Electric Dipole Polarizability of Atoms by the Hartree—Fock Method. I. Theory for Closed-Shell Systems. *The Journal of chemical physics* **1965**, *43*, S34–S39. [Crossref]

Corozzi, A.; Mennucci, B.; Cammi, R.; Tomasi, J.; Structure versus Solvent Effects on Nonlinear Optical Properties of Push− Pull Systems: A Quantum-Mechanical Study Based on a Polarizable Continuum Model. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 113, 14774-14784. [Crossref]

Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V.; J. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. *Journal of computational chemistry* **2003**, *24*, 669-681. [Crossref]

Costa, M. B. S.; Machado, A. E. A.; Pavão, A. C.; Theoretical assessment of the nonlinear optical properties of substituted oligoacenes. *Journal of Materials Science* **2013**, 48, 192. [Crossref]

Costa, M. B. S.; Machado, A. E. A.; Propriedades ópticas não lineares de clusters do BC_5. *Química Nova* **2016**, 39, 807. [link]

Coutinho, K.; Morgon, N. H.; *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, 1a ed. São Paulo: livraria da Física, 2007.

Cramer, C. J.; *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2ª. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004.

Da Silva, A. M; Junqueira, G. M. A.; Dos Santos, H. F.; Carvalho, A. C. M.; Estudo teórico de propriedades ópticas não-lineares de nanotubos de carbono de parede única quimicamente modificados. *Química Nova* **2009**, 32, 315-321. [Crossref]

Dong, Y.; Xu, X.; Zhou, G.; Miao, H.; Hu, G. H.; Xu. Y.; Three novel polyoxoanion-supported compounds: confinement of polyoxoanions in Ni-containing rigid concave

surfaces with enhanced NLO properties. *Dalton Transactions* **2015**, 44, 18347. [Crossref]

Eaton, D. F.; Nonlinear Optical Materials. Materials for Nonlinear Optics, *ACS Symposium Series* **1991**, 455, 1991128–156. [Crossref]

Ferreira, D. E. C.; Dos Santos, H. F.; De Almeida, W. B.; Junqueira, G. M. A.; Molecular Properties of Coordination Compounds of the Croconate Ion with First-Row Divalent Transition Metals: a Quantum Mechanical Study. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2007**, *18*, 1379-1387. [Crossref]

Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G.; Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters* **1961**, 7, 118. [Crossref]

Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

Griffiths, D. J.; *Introduction To Electrodynamics*,3ª ed., Prentice-Hall: New Jersey, 1999.

Günter, P.; *Nonlinear optical effects and materials*, Springer-Verlag: Berlin, 2000. [Crossref]

Guthmuller, J.; Simon, D.; Water solvent effect on the first hyperpolarizability of p-nitrophenol and p-nitrophenylphosphate: A time-dependent density functional study. *The Journal of chemical physics* **2006**, 124, 174502. [Crossref]

Inerbaev, T. G.; Gu, F. L.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y.; Theoretical study of solvent effect on the structure, first electronic excited state, and nonlinear optical properties of substituted stilbazolium cations. *International Journal of Quantum Chemistry* **2011**, 111, 780-787. [Crossref]

Jensen, F.*; Introduction to computational Chemistry*, 3a. ed. John Wiley & Sons, Ltd, 2017.

Jensen, L.; Van Duijnen, P. T.; Snijders, J. G.; A discrete solvent reaction field model for calculating frequency-dependent hyperpolarizabilities of molecules in solution. *The Journal*

of chemical physics **2003**, 119, 12998-13006. [Crossref]

Jensen, L.; Van Duijnen, P. T.; The first hyperpolarizability of p-nitroaniline in 1, 4-dioxane: A quantum mechanical/molecular mechanics study. *The Journal of chemical physics* **2005**, 123, 074307. [Crossref]

Kaiser, W .; Garrett, C. G. B; Excitação de dois fótons em Ca F 2: Eu 2+. *Cartas de revisão física* **1961**, 7, 229. [Crossref]

Katz, H. E.; Singer, K. D.; Sohn, J. E.; Dirk, C. W.; King, L. A.; Gordon, H. M.; Greatly enhanced second-order nonlinear optical susceptibilities in donor-acceptor organic molecules. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 6561–6563. [Crossref]

Khoo, I. C.; Simoni, F.; Umeton, C.; *Novel optical materials and Applications*, John Wiley and Sons: New York, **1997**.

Kleinman, D. A.; Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media. *Physical Review* **1962**, *126*, 1977–1979. [Crossref]

Kumar, D. U.; Kiran, A. J.; Murali. M. G.; Adhikari, A. V.; *Donor-acceptor conjugated polymers and their nanocomposites for photonic Applications*; Kamanina N., eds.; Nonlinear Optics: IntechOpen, 2012. cap. 6. [Crossref]

Labidi, S. N.; Kanoun, M. B.; Wergifosse, M.; Champagne, B.; Theoretical assessment of new molecules for second-order nonlinear optics. *International Journal of Quantum Chemistry* **2011**, 111, 1583-1595. [Crossref]

Laidlaw, W. M.; Denning, R. G.; Verbiest, T.; Chauchard, E.; Persoons, A.; Large second-order optical polarizabilities in mixed-valency metal complexes. *Nature* **1993**, 363, 58-60. [Crossref]

Larsen, T. T.; Bjarklev, A.; Hermann, D. S.; Broeng, J.; Optical devices based on liquid crystal photonic bandgap fibres. *Optics Express* **2003**, 11, 2589-2596. [Crossref]

Laska, J.; Conformations of polyaniline in polymer blends. *Journal of Molecular Structure* **2004**, *701*, 13–18. [Crossref]

LeCours, S. M.; Guan, H. W.; DiMagno, S. G.; Wang, C. W.; Therien, M. J.; Push− Pull arylethynyl porphyrins: new chromophores that exhibit large molecular first-order hyperpolarizabilities. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, 1497-1503. [Crossref]

Lu, S. I.; Chiu, C. C.; Wang, Y. F.; Density functional theory calculations of dynamic first hyperpolarizabilities for organic molecules in organic solvent: comparison to experiment. *The Journal of chemical physics* **2011**, 135, 134104 . [Crossref]

Machado, A. E. A.; Gama, A. A. S.; Enhanced optical nonlinearities in push-pull organic

systems with polyenic-mesoionic ring mixed bridges. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2008**, 19, 1381-1387. [Crossref]

Machado, A. E. A.; Santos H. F.; Almeida, W. B.; Enhanced nonlinearites of functionalized single wall carbon nanotubes with diethynylsilane derivatives. *Chemical Physics Letters* **2011**, 514, 134. [Crossref]

Machado, A. E. A.; Santos, H. F.; Almeida, W. B.; Enhanced nonlinearites of functionalized single wall carbon nanotubes with diethynylsilane derivatives. *Chemical Physics Letters* **2011**, 514, 134-140. [Crossref] **A**

Machado, A. E. A.; Silva, J. A. B.; Almeida, W. B.; Santos, H. F.; Nonlinear Optical and Spectroscopical Properties of Functionalized Oligoanilines. *Chemistry Select* **2021**, 6, 542-550. [Crossref]

Machado, A. E. A.; Souza, A. L.; Santos, H. F.; Almeida, W. B.; Donor–acceptor diethynylsilane oligomers: A second-order nonlinear optical material. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2011**, 49, 1410-1419. [Crossref] **B**

Maiman, T. H.; Radiação óptica estimulada em Ruby. *Nature* **1960**, 187, 493–494. [Crossref]

Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G.; Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2009**, *113*, 6378–6396. [Crossref]

Marinescu, M.; *Synthesis and Nonlinear Optical Studies on Organic Compounds in Laser-Deposited Films*, Injeti G., eds.; Applied Surface Science. IntechOpen, 2018, cap. 1. [Crossref]

MARQUES, M. A. L.; BOTTI, S.; O que é e para que serve a Teoria dos Funcionais da Densidade. *Gazeta de física* **2006**, 29, 10-15. [link]

Meng, H.; Zi, Y.; Xu, X. P.; Ji, S. J.; Metal-free one-pot domino reaction: chemoselective synthesis of polyarylated oxazoles. *Tetrahedron* **2015**, 71, 23, 3819-3826. [Crossref]

Meyer, C. H.; Schweig, A.; Molecular dipole polarizabilities based on MINDO/1 and MINDO/2 wavefunctions. *Theoretica chimica acta* **1973**, *29*, 375-382. [Crossref]

Moerner, W. E.; Grunnet-Jepsen, A.; Thompson, C. L.; Photorefractive polymers. *Annual Review of Materials Science* **1997**, 27, 585-623. [Crossref]

Moura, G. L. C.; Simas, A. F.; Miller, J.; Mesoionic rings as efficient asymmetric bridges for the design of compounds with large optical nonlinearities. *Chemical physics letters* **1996**, 257, 639-646. [Crossref]

Naves, E. S.; Castro, M. A.; Fonseca; T. L.; Dynamic (hyper)polarizabilities of the ozone molecule: Coupled cluster calculations including vibrational corrections. *Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, 054315. [Crossref]

Ochterski, J. W.; *Vibrational Analysis in Gaussian*, White paper, 1999.

Onsager, L.; Eletric Moment of Molecule in Liquids. *Journal of American Chemical Society* **1936**, *58*, 1486–1493. [Crossref]

Ostroverkhova, O.; Handbook of organic materials for optical and (opto) electronic devices: properties and Applications, *Elsevier* **2013**. [Crossref]

Pascoal, D.; dos Santos, H. F; Computational protocol to predict hyperpolarizabilities of large π-conjugated organic push–pull molecules. *Organic Electronics* **2016**, *28*, 11. [Crossref]

Perpète, E. A.; Jacquemin, D.; Ab initio investigation of the solvent and electron correlation effects on the geometries and first hyperpolarizabilities of push–pull oligomers. *International Journal of Quantum Chemistry* **2007**, 107, 2066-2074. [Crossref]

Prasad, P. N.; Williams, D. J.; *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley: New York, 1991.

Ray, P. C.; Remarkable solvent effects on first hyperpolarizabilities of zwitterionic merocyanine dyes: ab initio TD-DFT/PCM approach. *Chemical physics letters* **2004**, 395, 269-273. [Crossref] **B**

Ray, P. C.; The effects of π-conjugation on first hyperpolarizabilities of charged NLO chromophores. *Chemical Physics Letters* **2004**, 394, 354-360. [Crossref] **A**

Ray, Paresh Chandra. Size and shape dependent second order nonlinear optical properties of nanomaterials and their application in biological and chemical sensing. *Chemical reviews* **2010**, *110*, 5332-5365. [Crossref] [PubMed]

Reis, H.; Problems in the comparison of theoretical and experimental hyperpolarizabilities Revisited. Journal of Chemical Physics **2006**, *125*, 014506 1–9 . [Crossref]

Rekha P.; Jayaprakash, P.; Rajasekar G.; Kanagadurai, R.; Mohan Kumar, R.; Vinitha, G.; Synthesis, growth, structural and optical properties of a novel organic third order nonlinear optical crystal: Piperazinediium trichloroacetate. *Journal of Molecular Structure* **2019**, 1177, 579-593. [Crossref]

Ros, M. B.; *Organic Materials for Nonlinear Optics*; Novoa, J. J.; Braga, D.; Addadi L., eds.; Engineering of Crystalline Materials Properties, 2008, 375–390. [Crossref]

Salek, P.; Helgaker, T.; Vahtras, O.; Ågren, H.; Jonsson, D.; Gauss, J.; A comparison of density-functional-theory and coupled-cluster frequency-dependent polarizabilities and

hyperpolarizabilities. *Molecular Physics* **2005**, 103, 439-450. [Crossref]

Samanta, P. K.; Alam, M. M.; Misra, R.; Pati. S. K.; *Physical Chemistry Chemical Physics* ***2019***, *21*, 17343-17355. [Crossref] [PubMed]

Santos, H. F.; O conceito da modelagem molecular. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola* **2001**, 4, 4-5. [link]

Seth, R. M.; Sohn, J. E.; Stucky, G. D.; Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives, *American Chemical Society* **1991**. [Crossref]

Shen, Y. R.; *The Principles of Nonlinear Optics*, 1ª ed., Wiley-Interscience, 2002.

Shen, Y. R.; *The principles of nonlinear optics*, Wiley-Interscience: New Jersey, 2003.

Singer, K. D.; Sohn, J. E.; King, L. A.; Gordon, H. M.; Katz, H. E.; Dirk, C. W.; Second-order nonlinear-optical properties of donor-and acceptor-substituted aromatic compounds. *Journal of Optical Society of America B* **1989**, 6, 1339-1350. [Crossref]

Skwara, B.; Bartkowiak, W.; Zawada, A.; Gora, R. W.; Leszczynski, J.; On the cooperativity of the interaction-induced (hyper) polarizabilities of the selected hydrogen-bonded trimers. *Chemical physics letters* **2007**, 436, 116-123. [Crossref]

Stamatoff, J. B.; Buckley, A.; Calundann, G.; Choe, E. W.; DeMartino, R.; Khanarian, G.; Leslie, T.; Nelson, G.; Stuetz, D.; Yoon; H. N.; Molecular and Polymeric Optoelectronic Materials. In: Development Of Polymeric Nonlinear Optical Materials. *International Society for Optics and Photonics* **1987**, 85-92. [Crossref]

Steerteghem, N. V.; Cleuvenbergen, S. V.; Deckers, S.; Kumara, C.; Dass, A.; Häkkinen, H.; Clays, K.; Verbiest, T.; Knoppe, S.; Symmetry breaking in ligand-protected gold clusters probed by nonlinear optics. *Nanoscale* **2016**, 8, 12123-12127. [Crossref]

Stegeman, G. I.; Stegeman, R. A.; *Nonlinear optics: phenomena, materials and devices*, John Wiley & Sons: New Jersey, 2012. v. 78.

Stewart, J. J. P.; MOPAC2016. *Stewart Computational Chemistry*, Colorado Springs, CO, 2016. [link]

Suponitsky, K. Y.; Tafur. S.; Masunov, A. E.; Applicability of hybrid density functional theory methods to calculation of molecular hyperpolarizability. *The Journal of chemical physics* **2008**, 129, 044109. [Crossref]

Sutherland, R. L.; *Handbook of nonlinear optics*, CRC press: 2003. [Crossref]

Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R.; Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical reviews* **2005**, *105*, 2999-3094. [Crossref]

Tomasi, T.; Persico, M.; Molecular interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent. *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 2027-2094. [Crossref]

Torre, G.; Vázquez, P.; Agulló-López, F.; Torres, T.; Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds. *Chemical Reviews* **2004**, 104, 3723−375. [Crossref]

Torrent-Sucarrat, M.; Sola, M.; Duran, M.; Luis, J. M.; Kirtman, B.; Basis set and electron correlation effects on initial convergence for vibrational nonlinear optical properties of conjugated organic molecules. *The Journal of chemical physics* **2004**, 120, 14, 6346-6355. [Crossref]

Wang, C. K.; Wang, Y. H.; Su, Y.; Luo, Y.; Solvent dependence of solvatochromic shifts and the first hyperpolarizability of para-nitroaniline: a nonmonotonic behavior. *The Journal of chemical physics* **2003**, 119, 4409-4412. [Crossref]

Wang, J. Y.; Lin, C. S.; Zhang, M. Y.; Chai, G. L.; Zhang, H.; He, Z. Z.; Cheng, W. D.; J. Electronic Structures, excited spectra, and nonlinear optical properties of N-Methyl-Fulleropyrrolidine-Oligoaniline dyads NMPC60-AN n (n=1-5): Quantum Chemistry Study. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry,* **2010**, 9, 903. [Crossref]

Wei, Z.; Faul, C. F.; Aniline oligomers–architecture, function and new opportunities for nanostructured materials. *Macromolecular Rapid Communications* **2008**, 29, 280-292. [Crossref]

Willetts, A.; Rice, J. E.; Burland, D. M., Shelton, D. P.; J. Chemical Physics. **1992**, *97*, 7590–7599. [Crossref]

Willetts, A.; Rice, J. E.; Burland, D. M.; Shelton, D. P.; Problems in the comparison of theoretical and experimental hyperpolarizabilities. *The Journal of chemical physics* **1992**, 97, 7590-7599. [Crossref]

Wojciechowski, A.; Raposo, M. M. M.; Castro, M. C. R.; Kuznik, W.; Fuks-Janczarek, I.; Pokladko-Kowar, M.; Bureš, F.; Mater, J.; Nonlinear optoelectronic materials formed by push–pull (bi) thiophene derivatives functionalized with di (tri) cyanovinyl acceptor groups. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2014**, 25, 1745; [Crossref]

Zhu, W.; Wu, G. S.; Jiang, Y.; Incorporation of solvent effects into density functional predictions of molecular polarizabilities and hyperpolarizabilities. *International journal of quantum chemistry* **2002**, 86, 347-355. [Crossref]

6. CONCLUSÕES

A óptica não linear, como uma área de grande relevância para o desenvolvimento de inovações tecnológicas, pode ser tema central no desenvolvimento de pesquisas acadêmicas, principalmente nos cursos de química, no estudo e análise de materiais que apresentem boas propriedades não lineares que justifiquem seu uso em aplicações tecnológicas.

Ao longo da pesquisa bibliográfica realizada, ficou constatada a escassez de material didático na língua portuguesa que aborde a óptica não linear e sua relação com propriedades químicas. Foram utilizadas como instrumento de pesquisa as plataformas BDTD (Biblioteca digital de teses e dissertações) e a SciELO (Biblioteca eletrônica científica online), responsáveis por reunir teses e dissertações brasileiras e grande parte dos periódicos científicos publicados no país. No levantamento três palavras-chave refinaram a busca, chegando a um número pequeno de materiais encontrados, apenas 9 na BDTD, nenhum material foi encontrado na SciELO, o que justifica ainda mais a necessidade de incentivar e produzir materiais de óptica não linear que sejam acessíveis para os cursos de química no Brasil, incentivando o desenvolvimento de pesquisa na área.

A partir dos resultados encontrados com o levantamento, a segunda parte da pesquisa envolveu a elaboração de um artigo científico que poderá servir como material didático, buscando contribuir para o acervo científico do país e fomentar a pesquisa na área. O manuscrito foi intitulado “Relação entre Propriedades Químicas e de Óptica Não Linear: Introdução e Modelagem Molecular”, no qual se discutiu, de forma breve, o histórico da óptica não linear, introdução aos fundamentos da óptica não linear, relação entre efeitos ópticos não lineares e sistemas químicos, modelagem computacional de propriedades de ONL, procedimentos computacionais, acerca da utilização da modelagem molecular para obtenção de tais propriedades. Além disso, foi discutida uma aplicação da modelagem computacional utilizando os métodos DFT e MP2 para tratar o problema do efeito do solvente nas propriedades ONL de compostos aromáticos pequenos e estendidos que contêm doadores e aceitadores de elétrons que foram previamente estudados experimentalmente em solução.

Diante disso, os objetivos deste trabalho de conclusão foram alcançados, e através do manuscrito elaborado, esperamos contribuir com o avanço da óptica não linear no ensino superior de forma a atrair estudantes para esta área de pesquisa com conhecimentos específicos em química que possam auxiliar no design de novos materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P. W; PAULA, J. de. **Físico-Química**, volume 1. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

BRASIL. **Lei de Diretrizes e Bases da Educação Nacional**, LDB. 9394/1996.

ABEGÃO, Luis Miguel Gomes. **Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos**: chalconas e corantes de oxazóis. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, p. 150. 2017.

BRASIL, Conselho Nacional de Educação. Parecer CNE/CES 1.303/2001. Diário Oficial da União do Brasil, Brasília, de 7 de dezembro de 2001, Seção 1, p. 25. Disponível em: http://portal.mec.gov.br/cne/arquivos/pdf/CES1303.pdf. Acesso em: 18 mar. 2021.

Boyd, R. B.; **Non linear Optics**, 3ª ed., Academic Press, 2008.

CARAMORI, G. F. **Estudo computacional de [2.2] ciclofanos**. Tese (Doutorado em ciências). Faculdade de Ciências, Filosofia e letras de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, p. 169. 2006.

CROSS, D.; THOMSON, S.; SIBCLAIR, A. **Research in Brazil**: A report for CAPES by Clarivate Analytics**.** Clarivate Analytics, 2017. Disponível em: <http://portal.andes.org.br/imprensa/noticias/imp-ult-992337666.pdf> Acesso em: 12 jun. 2021.

COLEONE, A. P. **Cálculos de estrutura eletrônica aplicados ao estudo de sensores químicos baseados em derivados de polipirrol**. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais – FC) – Universidade Estadual Paulista. Bauru, p. 80. 2020.

DEWAR, M. J. S.; STORCH, D. M. Development and use of quantum molecular models. 75. Comparative tests of theoretical procedures for studying chemical reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, n. 13, p. 3898-3902, 1985.

DUARTE, J. R. R. **Ressonância estocástica induzida por ruído não gaussiano em um modelo para a dinâmica do neurônio**. Dissertação (Mestre em ciências) - Instituto de Física. Universidade Federal do Alagoas. Alagoas, p. 77. 2007.

FECHINE, P. B. A.; NASCIMENTO, R. F. Bolsa de iniciação científica e monitoria: importância para formação do estudante de graduação em Química da UFC. **Revista Científica Internacional**, ano 1, n. 3, 2008.

FRANKEN, P. A *et al*. **Generation of optical harmonics**. Physical Review Letters, v. 7, n. 4, p. 118, 1961.

FREIRE, Paulo. **Pedagogia da autonomia: saberes necessários à prática educativa**. 25. ed. São Paulo: Paz e Terra, 1996.

GAUSSIAN09, RevisionA. 01, MJ Frisch et al., **Gaussian. Inc**., Wallingford CT, 2009.

LABIDI, S. N. *et al*. Theoretical assessment of new molecules for second-order nonlinear optics. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 111, n. 7-8, p. 1583-1595, 2011.

Lemos, C. S. *et al*. (2010**).** A importância da iniciação científica para os alunos de graduação em biomedicina. **Revista Eletrônica Novo Enfoque**, v. 11, n.11 p. 61-66.

LEWARS, E. G. **Computational Chemistry**: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. New York: Kluwer Academic Plubishers, 2004.

LU, Shih-I.; CHIU, Cheng-Chang; WANG, Ying-Fung. ,Density function al theory calculations of dynamic first hyperpolarizabilities for organic molecules in organic solvent: Comparison to experiment. **The Journal of chemical physics**, v. 135, n. 13, p. 134104, 2011.

MAAR, J. H.; **Aspectos históricos do ensino superior de química**. Sci. stud**.**, São Paulo, v.2, n. 1, p. 33-84, Mar. 2004. Disponível em: https://www.scielo.br/pdf/ss/v2n1/a02v2n1.pdf. Acesso em: 31/10/2016.

MAIMAN, TH (1960). Stimulated optical radiation in ruby. **Nature***, 187 (4736), 493–494.*

Motiei, H., Jafari, A., & Naderali, R. (2017). Third-order nonlinear optical properties of organic azo dyesby using strength of nonlinearity parameter and Z-scan technique. **Optics & Laser Technology**, 88, 68–74.

MOURA, G. L. C. **Modelagem Combinatória de Compostos com Valores Elevados de Seção de Choque para Absorção de Dois Fótons**. Tese. (Doutorado em Química) Universidade Federal de Pernambuco, Recife. p. 145. 2008.

NALWA, H. S. **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices,** Ten-Volume Set. Academic Press, 2000.

OLIVEIRA, E. V. S. *et al*. Estudo do efeito solvente nas propriedades ópticas não lineares de derivados poliênicos. In: SIMPÓSIO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA E DINÂMICA MOLECULAR, 8., 2020. Brasília. ***Anais eletrônicos...*** Porto Alegre: Letra1, 2020. 20-22.

OLIVEIRA, M. S. S. **Síntese de derivados não simétricos do 1, 3, 4-oxadiazol e estudo computacional de suas propriedades ópticas não-lineares**. Dissertação. (Mestrado em química). Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p. 87. 2018.

PASCHOAL, D.; SANTOS, H. F. Computational protocol to predict hyperpolarizabilities of large π-conjugated organic push–pull molecules. **Organic Electronics**, v. 28, p. 111-117, 2016.

PRASAD, Paras N. *et al*. **Introduction to Nonlinear optical effects in molecules and polymers**. New York: Wiley, 1991.

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

ROCHA, Gerd B. *et al*. Rm1: A reparameterization of am1 for h, c, n, o, p, s, f, cl, br, and i. **Journal of computational chemistry**, v. 27, n. 10, p. 1101-1111, 2006.

SANT'ANNA, Carlos Mauricio R. *et al.* Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos bioativos: Uma introdução. **Revista Virtual de Química**, v. 1, n. 1, p. 49-57, 2009.

SILVA, C. A. M. **Desenvolvimento de um sistema computacional e experimental para caracterização de emulsões por meio da técnica de espectroscopia ultrassônica**: Development of a computational and experimental system for characterization of emulsions using the ultrasonic spectroscopy technique. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, São Paulo, p. 277. 2020.

SINGER, K. D. *et al*. **Propriedades ópticas não lineares de segunda ordem de compostos aromáticos substituídos por doadores e aceitadores**. JOSA B , v. 6, n. 7, pág. 1339-1350, 1989.

SOLOMONS, TW Graham; FRYHLE, Craig B.; SNYDER, Scott A. **Organic Chemistry,** 12ª ed. John Wiley & Sons, 2016.

SOUSA, J. M. T; MARQUES, H. V. C. F. Contribuições da iniciação científica no processo de ensino e aprendizagem em Química. **Cadernos de Pesquisa**, v. 18, n. 3, 2011.

SOUZA, R. F. **Caracterização das propriedades ópticas não lineares de vidros teluretos, líquidos orgânicos e colóides de nanopartículas de ouro**. Tese (Doutorado em Física geral; Física teórica e computacional; Mecânica estatística; Ótica; Ótica não linear; Proprie) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, p. 143. 2008.

STEWART, J. J. P. Optimization of Parameters for Semi-Empirical Methods I-Method. ***J. Comp. Chem.*** 1989, *10***,** 209

STEWART J. J. P., Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements. **J. Mol. Modeling,** 13, 1173-1213 (2007)

SUPONITSKY, K. Y.; TAFUR, S.; MASUNOV, A. E. Aplicabilidade dos métodos da teoria do funcional da densidade híbrida ao cálculo da hiperpolarizabilidade molecular. **The Journal of Chemical Physics**, v. 129, n. 4, pág. 044109, 2008.

TELLO, Ana Cristina Mora. **Geração de conjuntos de funções de base Gaussianos para metais de transição do Sc-Zn a partir do método da coordenada geradora polinomial**. 2017. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

TIBOLA, C. S. **Implementação da rastreabilidade na produção integrada de pêssego**. Tese (Doutorado em agronomia) - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel. Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, p. 100. 2008.

APÊNDICE: Informações suplementares.

Relação entre Propriedades Químicas e de Óptica Não Linear: Introdução e Modelagem Molecular

Relationship between Chemical Properties and Nonlinear Optics: Introduction and Molecular Modeling

Ector Vantwyly Sales de Oliveira,[a,]* Ana Paula de Souza de Freitas,[b] Ana Elizabete de Araújo Machado[b] Juliana Angeiras Batista da Silva, [b]

[a] Núcleo de Formação Docente, CAA, Universidade Federal de Pernambuco, Nova Caruaru, 55.014-900, Caruaru, PE, Brazil

[b] Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza, CAA, Universidade Federal de Pernambuco, Nova Caruaru, 55.014-900, Caruaru, PE, Brazil

Passo a passo e código computacional para cálculo da polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade média

A seguir, está disponibilizado o passo a passo para a utilizado do código em Fortran para cálculo da polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade média.

1) Rodar um cálculo single point com a seguinte palavra-chave: Polar=EnOnly

No final do output gerado, terá um trecho similar ao abaixo, em que componentes tensoriais da polarizabilidade (α_{ii}) e da primeira hiperpolarizabilidade (β_{ijk}) estão mostrados como, respectivamente: α_{xx}, α_{xy}, α_{yy}, α_{xz}, α_{yz}, α_{zz} e β_{xxx}, β_{xxy}, β_{xyy}, β_{yyy}, β_{xxz}, β_{xyz}, β_{yyz}, β_{xzz}, β_{yzz}, β_{zzz}. Os valores que estão grifados em vermelho são as componentes de α e os valores que estão grifados em azul são as componentes de β.

Isotropic polarizability= 226.58 Bohr**3.	(linha branco)
1 2 3	0.294807D+03
1 0.294807D+03	-0.559160D+01
2 -0.559160D+01 0.229695D+03	0.229695D+03
3 -0.267779D+02 0.302870D+01 0.155235D+03	-0.267779D+02
Max difference in off-diagonal beta elements:	0.302870D+01
I= 1 J= 1 K= 2 Difference= 2.9553739491D+00	0.155235D+03
Static Hyperpolarizability:	(linha branco)
K= 1 block:	-0.239104D+04
1	0.871486D+02
1 -0.239104D+04	-0.957345D+03

<table>
<tr>
<td>
K= 2 block:
1 2
1 0.871486D+02
2 -0.957345D+03 0.127586D+03
K= 3 block:
1 2 3
1 -0.835901D+02
2 -0.478364D+02 -0.192156D+02
3 0.760759D+02 0.471907D+02 0.105680D+03
Leave Link 111 at Tue Jan 15 13:20:39 2013, MaxMem= 1310720000 cpu: 80.6
(Enter /programs/g09/l9999.exe)
1\1\GINC-OCTA7\SP\RMP2-FC\6-311+G(d)\C16H16N2O2\ROOT\15-Jan-2013\0\\#p
MP2/6-311+G* Polar=EnOnly\\Molecule H from Singer et al., J. Opt. Soc
. Am. B\\0,1\C,0,3.228803,-0.436313,0.042526\C,0,3.455602,0.701423,-0.
761523\C,0,2.574527,1.778425,-0.744497\C,0,2.081836,-0.425541,0.867567
\C,0,1.205567,0.653433,0.870385\C,0,1.414905,1.769254,0.044239\N,0,4.0
78142,-1.543933,-0.008018\H,0,4.33335,0.766218,-1.394564\H,0,2.785167,
2.640679,-1.376266\H,0,1.877531,-1.250711,1.540482\H,0,0.348025,0.6356
33,1.539451\C,0,0.506705,2.923358,0.041722\C,0,-0.844525,2.889904,0.08
9287\C,0,5.412879,-1.335932,-0.550395\C,0,4.001143,-2.495515,1.090924\
H,0,0.980453,3.906112,0.018379\H,0,5.954315,-2.282379,-0.509497\H,0,5.
355501,-1.037973,-1.599746\H,0,5.987948,-0.575542,0.000131\H,0,4.72169
3,-3.294171,0.907674\H,0,4.217796,-2.042145,2.070483\H,0,3.009823,-2.9
52428,1.12905\C,0,-1.693493,1.689911,0.017614\C,0,-2.850713,1.60299,0.
809414\C,0,-1.417255,0.64566,-0.884402\C,0,-3.691321,0.493935,0.747407
\C,0,-2.243594,-0.470638,-0.96554\C,0,-3.367447,-0.527072,-0.142298\N,
0,-4.243922,-1.701686,-0.22004\O,0,-3.927998,-2.607873,-1.010319\O,0,-
5.250212,-1.722324,0.509759\H,0,-1.373323,3.840311,0.168203\H,0,-3.087
635,2.412406,1.497488\H,0,-0.545284,0.715479,-1.52884\H,0,-4.580587,0.
414923,1.363101\H,0,-2.040344,-1.279195,-1.659231\\Version=EM64L-G09Re
vA.02\State=1-A\HF=-873.8517343\MP2=-876.7756413\RMSD=8.838e-09\Dipole
=2.0966897,0.885981,0.2550432\Polar=294.8066053,-5.5916029,229.6951342
,-26.7778589,3.0287049,155.2353821\HyperPolar=-2391.0409124,87.1486015
,-957.3449427,127.5858869,-83.5901061,-47.8363763,-19.2155693,76.07589
96,47.1906567,105.6803403\Quadrupole=-2.0465201,1.1011968,0.9453233,-1
6.4640167,-3.9764434,-2.4869092\PG=C01 [X(C16H16N2O2)]\\@

EVERYTHING'S GOT A MORAL, IF ONLY YOU CAN FIND IT.

-- LEWIS CARROL, ALICE IN WONDERLAND
Job cpu time: 4 days 19 hours 53 minutes 26.2 seconds.
File lengths (MBytes): RWF= 81447 Int= 0 D2E= 0 Chk= 59 Scr= 1
Normal termination of Gaussian 09 at Tue Jan 15 13:22:41 2013.
</td>
<td>
0.127586D+03
-0.835901D+02
-0.478364D+02
-0.192156D+02
0.760759D+02
0.471907D+02
0.105680D+03
(linha branco)
</td>
</tr>
</table>

2) Copiar esses valores de forma a gerar um arquivo que tenha o nome componentsg09.out e seja do seguinte formato: (O exemplo abaixo é para o output mostrado na figura acima). Observe que as primeiras componentes se referem a α_{xx}, α_{xy}, α_{yy}, α_{xz}, α_{yz}, α_{zz} , nessa ordem. Após uma linha em branco, estão as componentes β_{xxx}, β_{xxy}, β_{xyy}, β_{yyy}, β_{xxz}, β_{xyz}, β_{yyz}, β_{xzz}, β_{yzz}, β_{zzz}, nessa ordem.

3293.5450294
-165.7050766
1025.2503838
-176.5955725
-13.9774162
759.3426452

99270.8139353

13993.8408827
2509.351861
-778.5626058
9975.8108067
669.520582
85.4596248
/88.0909485
-22.4444886
92.955322

3) Para gerar o executável do programa, pode-se utilizar o compilador gfortran, que é de código aberto, com a seguinte linha de comando:

gfortran -o ONL_prop.xONL_prop.f

O programa pode ser executado na mesma pasta em que estão os arquivos de entrada e o executável gerado no passo anterior, com o seguinte comando:

./ONL_prop.x

Este passo só precisa ser feito uma vez.

Para o input preparado, rodar o programa com o comando:

./ONL_prop.x

Será gerado um arquivo com nome result_ONL_prop.out com os valores calculados.

A seguir, está disponibilizado o código computacional em Fortran. Copiar para um editor de texto e salvá-lo com o nome ONL_prop.f.

```
      programONL_prop
c     Programa para calcular alpha (polarizabilidade) e beta molecular (primeira hiperpolarizabilidade)
c     a partir do output gerado pelo gaussian.
c     Output g09. Ordem dos componentes: axx, axy, ayy, axz, ayz, azz, ßxxx, ßxxy, ßxyy, ßyyy, ßxxz, ßxyz, ßyyz, ßxzz, ßyzz, ßzzz.
c
c     Arquivo de entrada: componentsg09.out
c
implicitdoubleprecision (a-h,o-z)

    fconv1 = 1.4819E-25
    fconv2 = 8.6393E-33
```

```
      open(unit=10,file='componentsg09.out')
      open(unit=20,file='result_ONL_prop.out')
c
c     le as componentes:
read(*,*)
read(10,*) axx
read(10,*) axy
read(10,*) ayy
read(10,*) axz
read(10,*) ayz
read(10,*) azz
read(*,*)
read(10,*) bxxx
read(10,*) bxxy
read(10,*) bxyy
read(10,*) byyy
read(10,*) bxxz
read(10,*) bxyz
read(10,*) byyz
read(10,*) bxzz
read(10,*) byzz
read(10,*) bzzz

alfa_medio=(axx+ayy+azz)/3
alfa_medio_esu = alfa_medio*fconv1

b_x = (bxxx + bxxx + bxxx + bxyy + byxy + byyx + bxzz + bzxz +
     $     bzzx)/3
b_y = (byxx + bxyx + bxxy + byyy + byyy + byyy + byzz + bzyz +
     $     bzzy)/3
b_z = (bzxx + bxzx + bxxz + bzyy + byzy + byyz + bzzz + bzzz +
     $     bzzz)/3
```

```
      b_tot1 = b_x*b_x
      b_tot2 = b_y*b_y
      b_tot3 = b_z*b_z
      b_tot123 = b_tot1 + b_tot2 + b_tot3
write(*,*) b_tot123
b_tot = sqrt(b_tot123)
write(*,*) b_tot
b_tot_esu = b_tot*fconv2
c
write(20,*)'alfa_medio = ', alfa_medio_esu
write(20,*)'beta_mol = ', b_tot_esu

write(20,*)
write(20,*) axx
write(20,*) axy
write(20,*) ayy
write(20,*) axz
write(20,*) ayz
write(20,*) azz
write(20,*)
write(20,*) bxxx
write(20,*) bxxy
write(20,*) bxyy
write(20,*) byyy
write(20,*) bxxz
write(20,*) bxyz
write(20,*) byyz
write(20,*) bxzz
write(20,*) byzz
write(20,*) bzzz
c
      stop
```

end

Energia eletrônica, frequência vibracional harmônica mais baixa e coordenadas cartesianas das moléculas obtidas no nível B3LYP/6-31+G(d)

1

Energia: -1065.084450092452 hartree

Frequência mais baixa: 19.2921 cm-1

C -2.58404981869 0.71028384997 -0.04761470942

C -2.53292049462 2.04079955831 0.44328525251

C -1.38360064752 2.80628024438 0.31409120140

C -1.41550216941 0.22355779756 -0.69601925799

C -0.25984582959 0.98202044265 -0.78749820252

C -0.20823181355 2.28634814649 -0.25480371902

N -3.71072126317 -0.09086775179 0.07576824143

H -3.40671756210 2.50524162463 0.88235312901

H -1.37488040304 3.83747192499 0.65625211768

H -1.40247361992 -0.77331238388 -1.12027933263

H 0.59653390461 0.55784199692 -1.29834503752

N 0.86041091025 3.21053397968 -0.35105363557

N 2.07342923334 2.90305997436 -0.44421177847

C -4.89360861225 0.38762802055 0.80171975142

C -3.92652651930 -1.18446794715 -0.87572995437

C -5.68104947153 -0.71754869823 1.51149113994

H -4.55797722325 1.08965513840 1.56574026422

H -5.56096631731 0.94168421496 0.11949972241

H -4.99383126285 -1.23755781173 -1.11713786668

H -3.41230155126 -0.96964103653 -1.81827292607

C -3.47142632882 -2.55426550813 -0.36185948370

C 2.61303062693 1.60468041461 -0.23406724334

C 3.47908960323 1.07741816346 -1.20833543422

C 2.48277592831 0.95584564475 1.00962436415

C 4.14985652447 -0.11812855010 -0.97766091571

C 3.16977464653 -0.22609268822 1.25474589948

C 3.98621571251 -0.76075155514 0.25290765381

N 4.69271682426 -2.01818278163 0.50319158712

O 4.53360790269 -2.56242136964 1.60023696123

O 5.40629423833 -2.47010194499 -0.39717873499

H 3.61171618864 1.61285565808 -2.14374455525

H 1.84512009189 1.38461891962 1.77625791991

H 4.80282757737 -0.55059686837 -1.72660923309

H 3.08046805088 -0.74078045900 2.20428642379

O -3.71887033302 -3.47890355964 -1.42013494324

H -5.04999889169 -1.24652940953 2.23420683612

H -6.10710947119 -1.45084578673 0.81936515821

H -6.51561921058 -0.26245216118 2.05735649777

H -4.03388394449 -2.82678849953 0.54122907640

H -2.40433031432 -2.52726752110 -0.09987608568

H -3.43956845835 -4.36563050479 -1.14718732855

2

Energia: -832.595999708198 hartree

Frequência mais baixa: 29.2809 cm-1

C 3.73430645990 -1.33569925709 -0.19476091065

C 4.18278521656 -0.24666635866 0.57971866688

C 3.42869011468 0.91196669445 0.65624684352

C 2.50890532793 -1.21224788268 -0.88416773140

C 1.73844219149 -0.06677773786 -0.77034993639

C 2.17648637716 1.01267316569 0.02288616917

N 4.46108846775 -2.50927211228 -0.25561225580

H 5.13439615603 -0.31405351274 1.10124627621

H 3.78488451833 1.76865639767 1.22023997775

H 2.16633361773 -2.03084797164 -1.51276859426

H 0.81251750720 0.00061075765 -1.32847851208

N 1.55672673104 2.28239568290 0.15218743248

N 0.32515402422 2.49506025142 0.05217538623

H 5.44065608951 -2.45742890603 -0.01086866776

C -0.68555076265 1.49371856825 0.02228666801

C -1.65193623828 1.55810968890 -0.99616821740

C -0.86375213768 0.60527403754 1.09952004870

C -2.74726680174 0.70466553651 -0.97726614320

C -1.97046513982 -0.23141529179 1.13602328594

C -2.89474842738 -0.18263761571 0.09039578395

N -4.05251224629 -1.07812583188 0.11956531143

O -4.16272277888 -1.84401277386 1.07910765874

O -4.84939107834 -1.01796616053 -0.81894766987

H -1.52697693057 2.28050150947 -1.79664442028

H -0.13423267973 0.58275667044 1.90224228304

H -3.49327391132 0.72128462255 -1.76227582669

H -2.12863289744 -0.92357206962 1.95401937237

H 4.27266346995 -3.12826323896 -1.03239008247

3

Energia: -936.553626984709 hartree

Frequência mais baixa: 16.2781 cm-1

C -4.42870451492 0.63181365685 0.11390718897

C -4.76153052747 -0.58681325526 -0.52538897047

C -3.85360220265 -1.63381541075 -0.57719482528

C -3.14776750283 0.71426444672 0.71584328450

C -2.24912486554 -0.33814683883 0.64066036497

C -2.56090454995 -1.53889579673 -0.02659487324

N -5.31483751920 1.69021487702 0.15861279934

H -5.73798513922 -0.72203357951 -0.97467394753

H -4.15094997104 -2.55742211270 -1.06926608194

H -2.85695889912 1.60354776016 1.26208021910

H -1.28956444021 -0.23629843637 1.13716975389

C -1.67240370572 -2.69907970802 -0.09309975206

C -0.32080905261 -2.81483301843 -0.06459536915

C -6.66773753046 1.52296643702 -0.34553882246

C -4.99350453412 2.87255562044 0.94082324127

H -2.20719379746 -3.64821125546 -0.14765651924

H -7.20335864099 2.46919066223 -0.25310752386

H -6.66347523049 1.24484830061 -1.40688289613

H -7.23090629507 0.75446339003 0.20569923717

H -5.79245641034 3.60662495808 0.82396601995

H -4.88465952812 2.65184503353 2.01362058327

H -4.06201470324 3.33615745326 0.59310313088

C 0.74074053185 -1.80991946255 -0.14690576327

C 2.00948945060 -2.11836650553 0.39359747507

C 0.60659986247 -0.57766356192 -0.82212947408

C 3.07716915547 -1.24025008141 0.31305392120

C 1.67340212603 0.29821710885 -0.91711598670

C 2.93451927876 0.00244803525 -0.34602890381

H 0.05752513133 -3.83408903240 0.00809371412

H 2.14719588563 -3.07204994991 0.89665930503

H -0.33863472600 -0.32234166818 -1.28727145315

H 4.02373861560 -1.52185319988 0.75757475254

H 1.54475536057 1.23612679300 -1.45233694447

C 3.97336451116 0.99484314988 -0.49849016613

C 5.27380689068 1.02965228959 -0.06439364275

C 5.92071087533 0.00403229018 0.69424934546

C 6.08178827332 2.17231986708 -0.37443575300

N 6.46385800926 -0.81976264666 1.31242778993

N 6.73116237945 3.10412821847 -0.62960746393

H 3.67065088507 1.87745616701 -1.05813834130