



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**  
**Departamento de Química Fundamental**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Tese de Doutorado**

**Hiperpolarizabilidades Semi-Empíricas de**  
**Sistemas Orgânicos Doador-Receptor**

**Ana Elizabete de Araújo Machado**

**Recife - PE - Brasil**

**Novembro / 2001**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

# **Hiperpolarizabilidades Semi-Empíricas de Sistemas Orgânicos Doador-Receptor**

**Ana Elizabete de Araújo Machado\***

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

**Orientador: Prof. Dr. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama**

**\*Bolsista CNPq**

**Recife - PE Brasil**

**Novembro / 2001**

Machado, Ana Elizabete de Araújo  
Hiperpolarizabilidades semi-empíricas de sistemas orgânicos doador-receptor / Ana Elizabete de Araújo Machado. - Recife : O autor, 2001.  
xxi, 133 folhas : il., fig., tab.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2001.

Inclui bibliografia.

1. Físico-química – Química teórica. 2. Hiperpolarizabilidade. 3. Novos materiais. 4. Moléculas orgânicas D/R. 5. Metodologia AM1/TDHF. I. Título.

541.3 CDD (22.ed.) FQ2007-0024

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências.

Aprovada:

---

Prof. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama  
(Orientador)  
Departamento de Química Fundamental da UFPE

---

Profa. Maria Cristina dos Santos  
Instituto de Física da UNICAMP

---

Prof. Sylvio Roberto Accioly Canuto  
Instituto de Física da USP

---

Profa. Rosa Maria Souto Maior  
Departamento de Química Fundamental da UFPE

---

Prof. Dmitrii Vassilievitch Petrov  
Departamento de Química Fundamental da UFPE

## Hiperpolarizabilidades Semi-empíricas de Sistemas Orgânicos Doador-receptor

*por*

Ana Elizabete de Araújo Machado

Departamento de Química Fundamental  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Universidade Federal de Pernambuco  
Recife - PE - Brasil  
23 de Novembro de 2001

## RESUMO

A pesquisa de novos materiais apresentando propriedades ópticas não lineares encontra na química quântica a possibilidade de projetar moléculas orgânicas com as respostas otimizadas. Para sistemas do tipo doador-ponte-receptor, isto pode ser realizado pela combinação adequada dos componentes de sua estrutura química, isto é, o grupo doador(*D*) de elétron, a ponte e o grupo receptor(*R*) de elétron. Desse modo, selecionamos para esta investigação, as estruturas de pontes conjugadas associadas a pares *D/R* mais eficientes. Assim, modelamos neste trabalho, diferentes classes de moléculas orgânicas *D*-ponte-*R* que apresentam elevadas magnitudes da primeira e segunda hiperpolarizabilidade,  $\beta$  e  $\gamma$ , respectivamente. Os valores das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  foram obtidos através da metodologia semi-empírica AM1/TDHF. Os sistemas modelados apresentam potencial uso como materiais ópticos não lineares de segunda e terceira ordem.

As pontes constituídas de unidades poliênicas foram abordadas para a modelagem de séries do tipo *D-R*, *D-D* e *R-R*. O sistema mais estendido do tipo *D-R*, contendo oito ligações duplas alternadas, apresenta um desempenho alto em relação às respostas não lineares  $\beta$  e  $\gamma$ . Em seguida, projetamos um novo modelo de ponte mista que apresenta anéis mesoiônicos inseridos em unidades poliênicas, que contribui para a obtenção de magnitudes das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  ainda mais elevadas. Esses sistemas *D*-ponte-*R* modelados, apresentando as pontes mistas,

mostram uma promissora perspectiva de aplicações. Também, avaliamos a metodologia AM1/TDHF em relação às hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ , considerando derivados poliênicos caracterizados experimentalmente na literatura. Os resultados demonstram, que esta metodologia semi-empírica é adequada para a modelagem e seleção de moléculas orgânicas com as respostas não lineares otimizadas.

A seleção do par  $D/R$  mais eficiente envolveu a investigação de diferentes forças de grupos doadores e receptores, citados na literatura. Neste trabalho, a fenilamina ( $D$ ) é conectada à ponte via heteroátomo  $N$ , contrastando com o relatado na literatura, em que a ligação se realiza através do grupo fenila. A presença do heteroátomo  $N$  com um par isolado, conectado diretamente a uma extremidade da ponte, um sistema  $\pi$ -polarizável, associado a um forte receptor ligado na outra extremidade, resultou em um desempenho diferenciado em relação às hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  para todos os sistemas modelados. Em adição, estudamos o caso onde o heteroátomo  $N$  é ausente, isto é, somente a fenila compõe o grupo doador. Portanto, realizamos uma análise do papel do heteroátomo, por considerarmos os diferentes sítios de ligação do grupo fenilamina.

Para comparar o desempenho das pontes insaturadas em relação às pontes saturadas, estudamos as pontes de derivados da  $n$ -arilapiperidina e do  $n$ -arilatropano. Estas moléculas  $D$ -ponte- $R$  contêm apenas ligações saturadas na ponte, e exibem  $\beta$  da ordem da 4-nitroanilina. Verificamos que, aumentando o tamanho da ponte nestas espécies não resulta na otimização das respostas não lineares  $\beta$  e  $\gamma$ , comportamento este oposto ao observado nos sistemas com as pontes conjugadas.

Os oligômeros das formas neutras da polianilina (leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina), que é um material extremamente versátil, foram investigados. A funcionalização desses oligômeros resultou em hiperpolarizabilidades  $\beta$  elevadas, demonstrando que estas espécies podem ser otimizadas a partir do uso de pares  $D/R$  mais poderosos. Os resultados AM1/TDHF da hiperpolarizabilidade  $\gamma$  (estática) para os trímeros modelo apresentam a mesma tendência observada experimentalmente para a polianilina.

**Palavras-Chave:** Hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ , Novos materiais, Metodologia semi-empírica AM1/TDHF

## ABSTRACT

The research on new nonlinear materials finds in Quantum Chemistry the possibility of designing organic molecules with optimized performance. It is performed by matching adequate components of structure, that is, a bridge (*B*) and an efficient donor(*D*)/acceptor(*A*) pair. Hence, some classes of *D/A* organic molecules were designed and theoretically observed to have potential for use in nonlinear optics. These systems display large magnitude of both  $\beta$  e  $\gamma$  hyperpolarizabilities that were calculated through the AM1/TDHF methodology.

Firstly, *D-A*, *D-D* and *A-A* series were designed containing polyenic bridges. The more extended *D/A* system, which have eight alternated double bonds, shows the best performance. Subsequently, the mesoionic rings were inserted into the polyenic bridges. These systems containing mixed bridges produce even larger values of both  $\beta$  and  $\gamma$  nonlinear responses, therefore showing a promising perspective of practical applications. In addition, the AM1/TDHF semiempirical methodology was evaluated in relation to the first and second hyperpolarizabilities by the calculation of polyenic derivatives fully characterized, as described in the literature. The results indicate that the methodology is appropriate for the design and selection of organic molecules with optimized nonlinear responses.

The selection of the more efficient *D/A* pair involved the investigation of the strength of donor and acceptor groups cited in the literature. Furthermore, the role of the *N* heteroatom of the phenylamine donor was studied. The new finding of the present work is the linking of this group to the bridge via the heteroatom, in contrast to the examples presented in the literature with the binding by the aromatic ring. This functionality associated with a strong acceptor dicyanomethylene, linked at the

opposite ends of conjugated bridges, results in improved performance of these systems.

Donor-acceptor organic molecules with saturated bridge of derivatives *n*-arylpiperidone and *n*-aryltropanone display the  $\beta$  values of the same order of magnitude of observed in 4-nitroaniline. To assess the effect caused in the magnitude of hyperpolarizabilities by increasing the bridge, we design systems with two fused rings. The results at the AM1/TDHF level of theory show that these systems have a behavior which is different from that of conjugated bridges. That is, the growth of the bridge did not contribute to the optimization of the  $\beta$  and  $\gamma$  nonlinear responses.

Further, oligomers of polyaniline, which is an extremely versatile material, were studied. Model oligomers containing three and five rings were investigated, considering the three neutral forms of the polyaniline (leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline). In addition, the functionalization of the oligomers with *D/A* groups shows a perspective of obtaining aniline derivatives with high first hyperpolarizability. The theoretical results for the model trimers of the static  $\gamma$  present the observed experimental trends.

**Keywords:** Hyperpolarizabilities  $\beta$  and  $\gamma$ , AM1/TDHF semiempirical methodology,  
Nonlinear organic materials

## AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

Ao orientador, Prof. Dr. A. Arnóbio de S. da Gama pela imensa paciência demonstrada durante o período de desenvolvimento desta Tese, e pela sua orientação fundamentada em elevado rigor científico.

Ao Prof. Dr. Manuel Braga (i.m.) que faleceu prematuramente, no primeiro semestre de desenvolvimento do projeto de doutorado sob a sua supervisão, o qual foi o meu orientador do curso de mestrado neste Departamento, destacando-se pelo elevado rigor científico e dedicação plena de sua vida à Pesquisa e ao Ensino.

Aos Professores do Departamento de Química Fundamental pelo ambiente propício à aquisição de novos conhecimentos.

A todos os amigos e colegas da pós-graduação pela convivência neste período, durante o qual contribuíram de forma direta ou indireta. Citarei alguns nomes (critério randômico) com a certeza de esquecer outros devido ao lapso de memória, visto que é um período relativamente extenso, associado ao processo dinâmico que é inerente a uma pós-graduação: Analice, Sidney, Eliete, Jucimar, Ruth, Fabiana, Mozart, Ivoneide, Vera, Cláudia, Joselice, Expedito, Lucila, Antenor, Elizete, Déa, Ângela, Israel, Fred, Idália, Flávia, Roberto, Jailson, Glória, Wagner, Rosenildo, Viviane, João, Silmar, Tereza, Hélcio, Cristiana, Beate, Juliana, Patrícia...

A todos os funcionários do Departamento de Química Fundamental pela colaboração, em especial para Dirce, Marta e Dayse. Em adição, desejo agradecer ao secretário de pós-graduação, Maurílio, por sua valiosa contribuição nesta área.

Às bibliotecárias do CCEN (Biblioteca de Química e Física), Ana e Joana, pelo suporte deste setor para o desenvolvimento do projeto de pesquisa.

Aos ex-alunos da área II (ciclos geral e básico), recém-chegados na Universidade, pelo entusiasmo contagiante nesta etapa de aquisição de novos conhecimentos.

Finalmente, desejo agradecer aos meus familiares, especialmente a minha mãe, Creuza, por apoiar os meus estudos desde o ciclo fundamental até o universitário.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	iv
<b>ABSTRACT</b> .....	vii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xiv
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xvi
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS</b> .....	xix
<b>1.0 - INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 - Referências .....	13
<b>2.0 - METODOLOGIA</b> .....	18
2.1 - Método Hartree-Fock Dependente do Tempo .....	19
2.2 - Referências .....	33
<b>3.0 - HIPERPOLARIZABILIDADES DE DERIVADOS POLIÊNICOS</b> .....	34
3.1 - Resultados e Discussões .....	37
3.1.1 - Avaliação da Metodologia .....	37
3.1.2 - Seleção do Par D/R mais Efetivo: Papel do Heteroátomo .....	45
3.1.3 - Estudo da Influência da Extensão da Ponte na Magnitude das Hiperpolarizabilidades .....	50
3.2 - Conclusões .....	64
3.3 - Referências .....	66

<b>4.0 - MODELAGEM DE SISTEMAS ORGÂNICOS CONTENDO PONTES MISTAS</b> .....	69
4.1 - Compostos Mesoiónicos .....	71
4.2 - Resultados e Discussões .....	72
4.2.1 - Papel do Heteroátomo .....	76
4.2.2 - Modelo de Ponte Contendo dois Anéis Mesoiónicos .....	78
4.3 - Conclusões .....	82
4.4 - Referências .....	83
<b>5.0 - SISTEMAS ORGÂNICOS COM PONTES SATURADAS</b> .....	85
5.1 - Resultados e Discussões .....	88
5.2 - Conclusões .....	92
5.3 - Referências .....	92
<b>6.0 - ESTUDO DE OLIGÔMEROS DA ANILINA</b> .....	94
6.1 - Resultados e Discussões .....	100
6.1.1 - Oligômeros Modelo da Anilina .....	100
6.1.2 - Oligômeros Funcionalizados da Anilina .....	106
6.1.3 - Oligômeros da Forma Semi-Oxidada com a $\beta$ Otimizada .....	108
6.2 - Conclusões .....	113
6.3 - Referências .....	116
<b>7.0 - CONCLUSÕES GERAIS</b> .....	120

<b>8.0 – PERSPECTIVAS</b> .....	123
8.1 - Pontes Mistas com Polienos e Anéis Meso-iônicos .....	123
8.2 - Oligoanilinas de Derivados do C <sub>60</sub> .....	126
8.2.1 - Otimização da Polianilina em Relação à Segunda Hiperpolarizabilidade.....	127
8.3 - Quimiometria .....	129
8.4 - Referências .....	132

## LISTA DE TABELAS

### Capítulo 3

Tabela 3.1. Valores calculados de $\gamma_{1,91}^{THG}$ para a série D-R.....	38
Tabela 3.2. Valores calculados de $\gamma_{1,34}^{SHG}$ para a série R-R.....	40
Tabela 3.3. Valores calculados de $\gamma_{1,34}^{SHG}$ para a série D-D.....	41
Tabela 3.4. Hiperpolarizabilidades $\beta$ e $\gamma$ estáticas, e o momento de dipolo no estado fundamental ( $\mu$ ) calculados para os compostos das séries I e II [2b] investigados.....	44
Tabela 3.5. Hiperpolarizabilidades $\beta$ e $\gamma$ estáticas, e o momento de dipolo no estado fundamental ( $\mu$ ) calculados para a série investigada por Barzoukas et al. [2c].....	44
Tabela 3.6. Propriedades calculadas para a série 1.....	49
Tabela 3.7. Propriedades calculadas para a série D-R.....	55
Tabela 3.8. Propriedades calculadas para a série D-D.....	56
Tabela 3.9. Propriedades calculadas para a série R-R.....	56
Tabela 3.10. Resultados teóricos de $\gamma$ para os sistemas apresentando os melhores desempenhos.....	62

### Capítulo 4

Tabela 4.1. Propriedades calculadas para os sistemas D-ponte-R.....	74
Tabela 4.2. Propriedades calculadas dos sistemas D-R para o estudo do papel do heteroátomo.....	77

<b>Tabela 4.3.</b> <i>Propriedades calculadas para os sistemas D-ponte-R contendo dois anéis mesoiônicos na ponte mista</i> .....	79
---	----

## Capítulo 5

<b>Tabela 5.1.</b> <i>Propriedades calculadas para os sistemas apresentando um anel na ponte</i> .....	89
--	----

<b>Tabela 5.2.</b> <i>Propriedades calculadas para as espécies apresentando dois anéis na ponte</i> .....	90
---	----

## Capítulo 6

<b>Tabela 6.1.</b> <i>Propriedades calculadas para os oligômeros modelo apresentando 3 anéis na cadeia</i> .....	102
--	-----

<b>Tabela 6.2.</b> <i>Propriedades calculadas para os oligômeros modelo apresentando 5 anéis na cadeia</i> .....	103
--	-----

<b>Tabela 6.3.</b> <i>Propriedades calculadas para os oligômeros com estruturas planas apresentando 5 anéis na cadeia</i> .....	105
---	-----

<b>Tabela 6.4.</b> <i>Trímeros da anilina funcionalizados com os grupos fenilamina e o dicianoetenil</i> .....	108
--	-----

<b>Tabela 6.5.</b> <i>Propriedades calculadas para as espécies semi-oxidadas contendo 5 anéis na cadeia</i> .....	111
---	-----

<b>Tabela 6.6.</b> <i>Propriedades calculadas para as espécies semi-oxidadas com estruturas planas contendo 5 anéis na cadeia</i> .....	112
---	-----

<b>Tabela 6.7.</b> <i>Propriedades calculadas para as espécies semi-oxidadas funcionalizadas contendo 5 anéis na cadeia</i> .....	113
---	-----

## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo 3

<b>Figura 3.1.</b> <i>Estrutura química dos grupos doadores (D) e receptores (R)</i> .....	36
<b>Figura 3.2.</b> <i>Comportamento de <math>\gamma^{THG}</math> a 1,91 <math>\mu\text{m}</math> versus <math>n</math> para a série D-R</i> .....	39
<b>Figura 3.3.</b> <i>Comportamento de <math>\gamma^{SHG}</math> 1,34 <math>\mu\text{m}</math> versus <math>n</math> para a série R-R</i> .....	41
<b>Figura 3.4.</b> <i>Comportamento de <math>\gamma^{SHG}</math> 1,34 <math>\mu\text{m}</math> versus <math>n</math> para a série D-D</i> .....	42
<b>Figura 3.5.</b> <i>Moléculas D/R da série 1 investigada</i> .....	47
<b>Figura 3.6.</b> <i>Estrutura otimizada para o sistema D-<math>R_3(8)</math></i> .....	52
<b>Figura 3.7.</b> <i>Estrutura otimizada para o sistema D-D(7)</i> .....	54
<b>Figura 3.8.</b> <i>Estrutura otimizada para o sistema <math>R_1</math>-<math>R_1(7)</math></i> .....	54
<b>Figura 3.9.</b> <i>Comportamento de <math>\gamma^{THG}</math> com o aumento do número de ligações duplas conjugadas na ponte para a série D-R</i> .....	57
<b>Figura 3.10.</b> <i>Comportamento de <math>\gamma^{SHG}/n</math> com o aumento do tamanho da ponte para as séries D-D e R-R, onde <math>n</math> é o número de ligações duplas na ponte</i> .....	59
<b>Figura 3.11.</b> <i>Comportamento de <math>\gamma_{2,27}^{TGH}/\gamma_0</math> versus o tamanho da ponte para a série D-R</i> .....	61
<b>Figura 3.12.</b> <i>Comportamento de <math>\gamma_{1,34}^{SGH}/\gamma_0</math> versus o tamanho da ponte para a série D-D</i> .....	62
<b>Figura 3.13.</b> <i>Comportamento do momento de dipolo (<math>\mu</math>) no estado fundamental versus o número de duplas ligações na ponte</i> .....	63

## CAPÍTULO 4

<b>Figura 4.1.</b> Grupos doador ( <i>D</i> ) e receptor ( <i>R</i> ) investigados neste trabalho.....	70
<b>Figura 4.2.</b> Sistema doador-receptor com ponte contendo um anel mesoiônico [8] referido no texto como sistema 1.....	72
<b>Figura 4.3</b> Estrutura da ponte ( $P_1$ ) contendo um anel mesoiônico ( $A_{Mes}$ ), $n_1$ e $n_2$ representam o número de ligações duplas alternadas na unidade ligada ao <i>D</i> e <i>R</i> .....	73
<b>Figura 4.4.</b> Estrutura da ponte conjugada ( $P_2$ ), contendo dois anéis mesoiônicos ( $A_{Mes}$ ).....	75
<b>Figura 4.5.</b> Estrutura otimizada do sistema 12.....	77
<b>Figura 4.6.</b> Estrutura otimizada da molécula 19c.....	81

## CAPÍTULO 5

<b>Figura 5.1.</b> Estruturas das moléculas <i>D</i> - $\sigma$ - <i>R</i> investigadas.....	87
<b>Figura 5.2.</b> Estrutura otimizada do sistema 1D.....	90
<b>Figura 5.3.</b> Estrutura otimizada do sistema 2D .....	91
<b>Figura 5.1.</b> Estrutura otimizada do sistema 3D .....	91

**CAPÍTULO 6**

<b>Figura 6.1.</b> <i>Trímeros da anilina: espécies totalmente oxidada (TO), semi-oxidada (SO), e totalmente reduzida (TR), o número 3 indica a quantidade de anéis na estrutura química.....</i>	96
<b>Figura 6.2.</b> <i>Oligômeros da anilina.....</i>	97
<b>Figura 6.3.</b> <i>Estrutura otimizada do trímero da anilina na forma totalmente oxidada.....</i>	100
<b>Figura 6.4.</b> <i>Estrutura otimizada do trímero da anilina na forma semi-oxidada.....</i>	101
<b>Figura 6.5.</b> <i>Estrutura otimizada do trímero da anilina na forma totalmente reduzida.....</i>	102
<b>Figura 6.6.</b> <i>Isômeros conformacionais da forma semi-oxidada.....</i>	110

**LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

<b>AM1</b>	Austin Model I
<b>TDHF</b>	Hartree-Fock dependente do tempo
<b>SGH</b>	Geração de segundo harmônico
<b>EFISH</b>	Geração de segundo harmônico induzida pelo campo elétrico
<b>THG</b>	Geração de terceiro harmônico
<b>D</b>	Doador
<b>P</b>	Ponte
<b>R</b>	Receptor
$\beta$	Primeira hiperpolarizabilidade
$\beta_0$	Primeira hiperpolarizabilidade estática
$\gamma$	Segunda hiperpolarizabilidade
$\gamma_0$	Segunda hiperpolarizabilidade estática
$\Delta_{H-L}$	<i>gap</i> de energia entre os orbitais moleculares Homo e Lumo
<b>Homo</b>	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
<b>Lumo</b>	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
$\mu$	Momento de dipolo do estado fundamental
<b>PI</b>	Potencial de ionização
<b>eV</b>	Eletronvolt
$q_N$	Carga de Mulliken no heteroátomo nitrogênio
<b>D</b>	Debye
<b>esu</b>	Unidades eletrostáticas

**MM** Massa molar

**T** Temperatura

**P** Pressão

**CNDO** *Complete Neglect Differential Overlap*

**DFT** *Density Functional Theory*

Dedico a minha sobrinha,

Caroline.

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

Em razão de sua importância estratégica, a pesquisa de novos materiais apresentando propriedades ópticas não lineares, modelados para uma finalidade específica, tem conduzido a um campo ativo de investigação tanto teórico como experimental [1-11].

O processamento de alta velocidade é requisito fundamental para diversas tecnologias, como a de comunicação e computação. O processamento totalmente óptico pode ser implementado através de processos ópticos não lineares de terceira ordem. Estes proporcionam as operações fundamentais de lógica óptica, chaveamento óptico e armazenagem de memória óptica. A mudança induzida opticamente no índice de refração, em um processo de terceira ordem, é essencial para o chaveamento e computação totalmente óptico, como também para a óptica adaptativa conjugada de fase [3,6,12-14].

Desde a década de setenta, as moléculas orgânicas apresentando propriedades ópticas não lineares têm sido investigadas [6,7,12]. A perspectiva de sintetizar novos materiais com as respostas não lineares otimizadas, por meio da seleção apropriada dos componentes de sua estrutura química, tem sido relatada na literatura [1,2,6,15,16]. Isto permitirá controlar as propriedades fotofísicas dos

sistemas moleculares modelados, quer como molécula isoladamente ou em arranjos destas em cristais e filmes. Esta última forma, através de orientação molecular via campo elétrico em polímeros hospedeiros, tem uma ótima perspectiva de aplicações em razão do progresso já alcançado [8,9,17].

A susceptibilidade microscópica das moléculas orgânicas é da mesma ordem de grandeza ou excede a dos materiais inorgânicos tradicionais, como o KDP, o  $\text{LiNbO}_3$  e o  $\text{BaTiO}_3$  [3,12]. Estes materiais também apresentam uma rápida resposta, que associado a um limite alto de dano frente ao laser, é fundamental para a fabricação de dispositivos. Em adição, o seu custo é relativamente menor que o referente aos cristais inorgânicos. Também apresentam a flexibilidade de fabricação em distintas formas: filmes (camada única ou multicamadas), fibras, e cristais, de modo a permitir a integração em dispositivos diversos.

A pesquisa de dispositivos ópticos não lineares de materiais inorgânicos encontra-se bastante avançada em relação aos materiais orgânicos [12]. Entretanto, a investigação de novos materiais orgânicos apresentando propriedades ópticas não lineares é um campo que tem atraído grupos multidisciplinares devido às importantes propriedades observadas para estas moléculas, como ressaltadas acima. Entre os materiais apresentando propriedades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem, se destacam os semicondutores inorgânicos com estruturas de poços quânticos e os materiais orgânicos [1,3,5,7-11]. Este trabalho se fundamenta no estudo de moléculas orgânicas apresentando propriedades ópticas não lineares, uma vez que os métodos de química quântica têm sido úteis na compreensão da relação entre a estrutura eletrônica e a magnitude da resposta não

linear [2,3,5,11,15-16,18-27]. Como consequência, poderá permitir a modelagem de novos materiais com respostas não lineares otimizadas.

Em geral, os grupos de pesquisa investigam a primeira e segunda hiperpolarizabilidades, respectivamente  $\beta$  e  $\gamma$ , isoladamente. Enquanto para a primeira hiperpolarizabilidade, o conhecimento dos parâmetros estruturais e eletrônicos que influenciam a magnitude desta resposta não linear foi alcançado, para  $\gamma$  este nível de conhecimento ainda não foi atingido [1]. Um requisito fundamental para a hiperpolarizabilidade  $\beta$  é que os materiais orgânicos moleculares e poliméricos não apresentem centro de inversão, isto é, sejam materiais não centrossimétricos. Esta restrição não ocorre para a segunda hiperpolarizabilidade [3]. Os materiais apresentando valores elevados de  $\beta$  são requeridos para aplicações como chaveadores e moduladores eletroópticos, além de geração de segundo harmônico [12,13,14], que é de fundamental importância para uso em telecomunicações, processamento de sinal e computação.

Em relação ao desenvolvimento de dispositivos ópticos não lineares, os materiais ópticos apresentando propriedades não lineares de segunda ordem têm aplicabilidade em diversas áreas [9,12,17]. Em contraste, o número de aplicações reais ainda é incipiente para os materiais ópticos não lineares de terceira ordem, embora o campo de pesquisa apresente-se bastante ativo [1,3-4,12].

Tanto para materiais com um elevado valor de  $\beta$ , como de  $\gamma$ , é estabelecido que suas magnitudes sejam significativamente influenciadas pelo comprimento da deslocalização de elétrons- $\pi$  em sistemas do tipo *D-ponte-R* [3,5,7,20,27]. Esses sistemas são tradicionalmente investigados na literatura, o que determinou a

caracterização tanto experimental como teórica das estruturas conjugadas. Assim, os mais recentes trabalhos investigam quais as funcionalidades ( $D$  e/ou  $R$ ) que aumentam a magnitude da resposta óptica não linear [1,2], além de considerar as propriedades do material quanto a transparência, estabilidade e processabilidade. O estudo sistemático, correlacionando os valores de  $\beta$  e  $\gamma$  com a estereoquímica da molécula, pode conduzir ao conhecimento da magnitude das hiperpolarizabilidades a partir de parâmetros estrutural e eletrônico dos materiais orgânicos.

Uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tem sido investigada nas últimas décadas em relação à hiperpolarizabilidade  $\beta$  [5-11]. Podemos destacar os sistemas  $D-R$  com pontes de porfirinas [26], complexos metálicos de valência mista [28], materiais refrativos [17] e cristais líquidos poliméricos [29], entre outros. Blanchard-Desce *et al.* [30,31] têm contribuído para esta área, através da síntese e caracterização experimental de moléculas orgânicas funcionalizadas, que apresentam o desempenho da resposta não linear  $\beta$  entre os maiores descritos na literatura atual. Entre estas, podemos citar os polienos e carotenóides do tipo  $D/R$  [30], assim como o ferroceno e o rutenoceno funcionalizados [31].

A questão da aromaticidade versus caráter quinoidal tem sido estudada, sugerindo que os compostos quinoidais, ao invés dos correspondentes compostos aromáticos, apresentam um valor da hiperpolarizabilidade maior [3,5,6].

Em relação à segunda hiperpolarizabilidade, os polienos e carotenóides funcionalizados, apresentam as maiores respostas da literatura atual [2,32-33]. Neste trabalho, investigamos teoricamente oligômeros de polienos funcionalizados, já que a presença de fortes pares  $D/R$  aumenta a polarização destes sistemas [30].

Também, grupos *D/R* foram conectados a oligômeros da polianilina, que é um material extremamente versátil, e que apresenta uma  $\gamma$  elevada. Assim, pudemos verificar o desempenho destes oligômeros como pontes em sistemas *D/R*. Os resultados obtidos são promissores, e indicam um potencial uso desses sistemas como material óptico não linear de segunda ordem.

Em 1994, Halvorson e colaboradores [5] desenvolveram um processador de imagem óptica (160 fs), a partir do polímero 1,6-heptadiéster, com susceptibilidade cúbica ressonante e não ressonante de  $6 \cdot 10^{-11}$  esu e  $5 \cdot 10^{-11}$  esu, respectivamente. Mais recentemente, Tykwinski *et al.* [1] encontraram valores de  $\gamma$  de mesma ordem de magnitude de polienos/carotenóides funcionalizados, a partir da funcionalização de 1,2-dietinilenos e tetraetnilenos contendo cromóforos unidimensional e bidimensional. Estes sistemas apresentam estabilidade térmica, e são inertes a atmosferas típicas de laboratório, uma vantagem adicional sobre os polienos/carotenóides funcionalizados.

A influência da extensão de sistemas de elétrons- $\pi$  que formam estruturas tridimensionais nos valores dos coeficientes não lineares foi investigada para os fulerenos [34] e metalofulerenos [35].

O caráter multidisciplinar desta área tem conduzido, através de resultados teóricos e experimentais, a um maior avanço neste campo. Entre os parâmetros de impacto para a otimização das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ , a literatura relata: a extensão de conjugação, a força de *D* e *R*, a natureza da cadeia, o grau de substituição do doador e receptor, a conjugação *D/R* geminal/cis/trans, a máxima absorção de energia eletrônica do sistema e a assimetria molecular [1-3,5,10,11,16,19,20,27,30], entre outros.

Para o estudo teórico, as estruturas otimizadas de todas as moléculas investigadas nesse trabalho, foram obtidas através do uso do hamiltoniano AM1 [36] como implementado no programa MOPAC 93.00 [37]. A escolha de uma metodologia semi-empírica justifica-se em razão do número elevado de átomos que compõem os sistemas mais estendidos. As magnitudes das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  foram calculadas através do método Hartree-Fock dependente do tempo (HFDT) [38,39], disponível no código computacional citado acima. Esta metodologia permite a obtenção de valores das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ , tanto estáticas como dependentes da frequência, e será apresentada no capítulo 2.

Desde 1970, o poliacetileno tem sido investigado [3]. Este material é o protótipo  $\pi$ -conjugado, apresentando o *gap* de energia de 1,8 eV, é intrinsecamente semi-condutor através de reação química redox. Em temperatura ambiente apresenta uma condutividade elétrica que pode ser quase tão grande quanto a do metal cobre. Este material orgânico é promissor, por conta de uma susceptibilidade cúbica medida da ordem de  $10^{-8}$  esu. Pela inserção de grupos doadores e receptores, estas cadeias conjugadas podem se polarizar ainda mais [30]. Por esta razão, neste trabalho, inicialmente modelamos derivados de estruturas poliênicas do tipo *D-R* apresentando uma e três ligações duplas alternadas. Os grupos receptores de elétron, o cianometileno, o dicianometileno e a 1-naftila foram selecionados para esse estudo. A fenilamina foi o grupo doador de elétron investigado. A escolha recaiu nestes sítios, uma vez que os três últimos foram investigados pelo seu papel na transferência de carga em sistemas contendo pontes saturadas [40], que apresentam potencial uso como material óptico não linear.

Para moléculas *D-ponte-R*, onde o doador é a fenilamina ou a dimetilnilina, entre outros, usualmente esses grupos *D* apresentam o sítio de ligação no anel aromático segundo a literatura [7,30]. Nesta investigação, conectamos o grupo fenilamina à ponte poliênica via heteroátomo nitrogênio. Um estudo do efeito do heteroátomo foi realizado, analisando as diferentes forças de pares doador/receptor. Como os valores numéricos obtidos com a fenilamina apresentando o sítio de ligação no heteroátomo *N*, associada com o receptor muito forte dicianometileno, foram os maiores, modelamos novos sistemas do tipo *D-R*. O aumento da extensão da ponte conjugada contribui para o aumento de ambas as hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ , assim estendemos estes sistemas *D-R*. Para aferir sobre a potencialidade de uso destes sistemas modelados no campo da óptica não linear, uma vez que não dispúnhamos de valores experimentais, construímos pontes com estruturas similares aos sistemas estáveis estudados por Puccetti *et al.* [32], porém contendo os sítios *D* e *R* investigados neste trabalho. Puccetti e colaboradores [32] têm encontrado valores experimentais da resposta não linear  $\gamma$  entre as maiores relatadas na literatura.

Em adição, calculamos as hiperpolarizabilidades  $\gamma$  e  $\beta$ , para as moléculas orgânicas *D/R* citadas na literatura [30e-g,32] já que as mesmas são caracterizadas experimentalmente, de modo a possibilitar aferir os resultados teóricos e avaliar a metodologia TDHF para este tipo de conjugação eletrônica. A avaliação mostra que esta metodologia AM1/TDHF é apropriada para cálculos de sistemas grandes, como os investigados neste trabalho, não requerendo um grande suporte computacional.

Verificamos que os valores calculados de  $\gamma$  para os sistemas modelados são superiores aos de Puccetti *et al.* [32], até o tamanho de ponte investigado. Os

resultados reais devem ter magnitudes superiores, em virtude dos valores obtidos via métodos semi-empíricos serem considerados sistematicamente inferiores aos obtidos pela técnica *ab initio* [3]. Também realizamos o cálculo de  $\beta$  estática para os sistemas pertencentes a esta série assimétrica, e seus valores numéricos obtidos são altos. A discrepância entre os resultados obtidos através de métodos semi-empírico e *ab initio* pode ser atribuída ao uso de conjunto de base mínima e a ausência de correlação eletrônica na metodologia AM1/TDHF [3,8,11]. Em adição, esta metodologia não incorpora o efeito de solvente, como também não considera a contribuição vibracional para a hiperpolarizabilidade molecular [3,8,11].

Modelamos também, as séries de moléculas do tipo *D-D* e *R-R*, com estruturas poliênicas similares às citadas acima. Os resultados, apresentados no capítulo 3, indicam que os sistemas são promissores.

Em seguida, como descrito no capítulo 4, introduzimos unidades contendo anéis mesoiônicos [18] na ponte, resultando na otimização das respostas não lineares  $\beta$  e  $\gamma$ . Concluímos que as pontes mistas, do tipo polienos apresentando anéis mesoiônicos, são mais eficientes para moléculas orgânicas do tipo *D-ponte-R* com propriedades ópticas não lineares, do que as constituídas exclusivamente de polienos. A força de pares *D/R* citados na literatura foi testada, destacando-se novamente o par fenilamina e dicianometileno. Também analisamos o papel do heteroátomo no doador, encontrando que a ligação através do heteroátomo *N* é um dos fatores determinantes para o melhor desempenho da fenilamina nas séries de moléculas investigadas.

Selecionado o par  $D/R$  mais forte, estendemos os sistemas. Ademais, testamos outros grupos receptores, o 1-naftila e o cianometileno. Entre todos os tipos de sistemas  $D-R$  investigados neste trabalho, obtivemos a maior magnitude de  $\beta$  para a molécula contendo dois anéis mesoiônicos na ponte conjugada e com o par fenilamina/dicianometileno, cujo valor estático é  $723 \cdot 10^{-30}$  esu. Por ocorrência de um problema numérico no cálculo, não obtivemos a magnitude da segunda hiperpolarizabilidade para esta molécula modelada. Entretanto, os resultados AM1/TDHF obtidos para os outros derivados poliênicos, que apresentam também a cadeia conjugada da ponte aumentada, são elevados para as hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ . Portanto, este novo modelo de ponte conduziu a otimização de ambas as resposta não lineares  $\beta$  e  $\gamma$ .

Schuddeboom *et al.* [41] caracterizaram experimentalmente uma nova classe de material apresentando propriedades ópticas não lineares, cuja ponte é constituída exclusivamente de ligações saturadas, isto é, são pontes de derivados da N-arilapiperidina e do N-arilatropano. Estes sistemas  $D/R$  apresentam a segunda hiperpolarizabilidade da ordem da apresentada pela molécula orgânica 4-nitroanilina. Para verificar o efeito do aumento do tamanho deste tipo de ponte no valor da hiperpolarizabilidade  $\beta$ , foram modelados sistemas com pontes contendo até duas unidades destes anéis. Entretanto, para estes sistemas tratados no capítulo 5, os resultados mostram que a  $\beta$  não é otimizada. Portanto, estas pontes saturadas apresentam um comportamento distinto do encontrado para as pontes insaturadas. Isto é, neste caso, quando a extensão da ponte conjugada é aumentada, resulta em acréscimo significativo do módulo da hiperpolarizabilidade, conforme relatado anteriormente.

Em colaboração com o grupo de pesquisa experimental de óptica não linear do Prof. D. V. Petrov, deste Departamento, realizamos o cálculo de  $\beta$  para as diferentes formas neutras de oligômeros da polianilina: a totalmente oxidada, a semi-oxidada e a totalmente reduzida. Realizamos também o cálculo da segunda hiperpolarizabilidade, cujo valor experimental está disponível na literatura, para avaliar a metodologia AM1/TDHF. Deve ser enfatizado que esta metodologia não considera o efeito do solvente, portanto os resultados teóricos obtidos são relativos aos oligômeros na fase gasosa. A presença do solvente pode aumentar consideravelmente a magnitude da hiperpolarizabilidade [3,5,18,42]. Os resultados teóricos foram concordantes, obtendo-se a mesma seqüência relativa ao desempenho experimental das espécies da polianilina. Este polímero é considerado como um material bastante promissor em relação à  $\gamma$ , e tem sido caracterizado por diferentes metodologias experimentais [3,43-45].

Petrov e colaboradores [46] realizaram a primeira medição da segunda hiperpolarizabilidade para as três formas neutras da polianilina, usando a técnica do espalhamento Hiper-Rayleigh. Não houve concordância quanto ao sistema de melhor desempenho em relação à  $\beta$ . Enquanto, foi previsto teoricamente que o trímero da espécie semi-oxidada apresenta a maior  $\beta$  em relação às três formas da polianilina, o valor medido indica a forma totalmente oxidada da polianilina como tendo o melhor desempenho. É importante ressaltar que a presença de diferentes conformações, que são influenciadas em condições laboratoriais, pelo tipo de solvente, condições de temperatura, pressão, e concentração, pode influenciar significativamente a magnitude dessa resposta não linear. Outros efeitos influenciam

as propriedades ópticas não lineares da polianilina, conforme discutiremos no capítulo 5.

Em relação ao poder de previsão relativo à  $\beta$  e  $\gamma$ , observamos que esta metodologia apresenta-se muito sensível a estrutura inicial do oligômero submetida ao cálculo autoconsistente. Portanto, será importante um estudo futuro para complementar este trabalho, através de método *ab initio*, de modo a permitir a comparação com a seqüência relativa ao desempenho aqui obtido, tanto para a hiperpolarizabilidade  $\beta$  como para a  $\gamma$ .

Uma vez que a metodologia apontou o oligômero da forma semi-oxidada, como apresentando a maior magnitude de  $\beta$ , modelamos derivados *D/R* e confôrmeros desta espécie, para aumentar ainda mais esta resposta não linear. Os resultados, apresentados no capítulo 6, mostram a possibilidade de uso destes sistemas como materiais ópticos não lineares de segunda ordem. Para verificar o efeito da polarização nos oligômeros da polianilina, usamos o par fenilamina e dicianoetenil. Em adição, modelamos também, os oligômeros *D/R* nas formas totalmente reduzida e totalmente oxidada. Os resultados indicam que, tanto a resposta não linear  $\beta$ , como a  $\gamma$ , são significativamente aumentadas pela presença deste par doador-receptor.

Os oligômeros da polianilina têm vantagens adicionais em contraste com o polímero, pois possuem uma maior solubilidade e processabilidade, e em adição podem ser cristalizados. A funcionalização de oligômeros polianilina com grupos ligados covalentemente, resulta em propriedades físico-químicas distintas da forma polimérica e de interesse para a ciência dos materiais [47,48].

A saturação da não linearidade cúbica para oligômeros modelo do tipo mais longo, contendo até 240 ligações duplas alternadas, ocorre com 120 ligações duplas [33]. Deste modo, as hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  serão maximizadas com o aumento do tamanho das pontes conjugadas para os sistemas investigados nesta tese. Em adição, a presença do solvente pode contribuir para magnitudes de  $\beta$  e  $\gamma$  ainda maiores [42]. Portanto, modelamos novos sistemas orgânicos *D-R* com respostas  $\beta$  e  $\gamma$  otimizadas, como apresentados nos capítulos 3, 4, e 6, contribuindo assim, para selecionar sistemas com potenciais aplicações como materiais ópticos não lineares de segunda e terceira ordem. As conclusões deste trabalho são apresentadas no capítulo 7.

A metodologia aplicada pode contribuir para a redução de etapas nas atividades de grupos experimentais envolvidos na síntese de novos materiais orgânicos que apresentam propriedades ópticas não lineares otimizadas, associada a uma demanda computacional que não é elevada. Finalmente, no capítulo 8 são descritas as perspectivas futuras deste trabalho.

## 1.1 - Referências

- [1] R.R. Tykwinski, U. Gubler, R.E. Martin, F. Diederich, C. Bosshard, P. Günter, J. Phys. Chem. B **102**, 4451(1998).

- [2] S.R. Marder, W.E. Torruellas, M. Blanchard-Desce, V. Ricci, G.I. Stegeman, S. Gilmour, J.-L. Brédas, J. Li, G.U. Bublitz, S.G. Boexer, *Science* **276**, 1233(1997).
- [3] J.L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, *Chem. Rev.* **94**, 243(1994).
- [4] C. Halvorson, A. Hays, B. Kraabel, R. Wu, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science* **265**, 1215(1994).
- [5] D.R. Kanis, M.A. Ratner, T.J. Marks, *Chem. Rev.* **94**, 195(1994).
- [6] P.N. Prasad, B.A. Reinhardt, *Chem. Mat.* **2**, 660(1990); P.N. Prasad, *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives of the ACS Symposium Series*, Washington, D.C., p51, 1991.
- [7] J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*; Academic Press, Boston, 1994.
- [8] D.M. Burland, R.D. Miller, C.A. Walsh, *Chem. Rev.* **94**, 31(1994).
- [9] W.E. Moener, S.M. Silence, *Chem. Rev.* **94**, 127(1994).
- [10] J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.* **94**, 77(1994).
- [11] B. Champagne, B. Kirtman, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Ed. H. S. Nalwa, Volume 9: Nonlinear Optical Material, Academic Press, 2001.
- [12] G.I. Stegeman, E.M. Wright, *Optical and Quantum Electronics* **22**, 95(1990), *Organic Materials for Nonlinear Optics II*, 311(1991).
- [13] Y.R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, N.Y., 1984.
- [14] S.M. Resende, *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Ed. da UFPE, Recife, 1996.

- [15] F. Meyers, S.R. Marder, C.B. Gorman, J.W. Perry, G. Bourhill, J.-L. Brédas, B. M. Pierce, *Science* **265**, 632(1994); C.B. Gorman, S.R. Marder, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **90**,11297(1993); F. Meyers, S.R. Marder, B.M. Pierce, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10703(1994); S.R. Marder, C.B. Gorman, L.-T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 3006(1993).
- [16] S.M. Risser, D.N. Beratan, S.R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 7719(1993).
- [17] W.E. Moerner, A. Grunnet-Jepsen, C.L. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **27**, 585(1997).
- [18] G.L.C. Moura, A.M. Simas, J. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 639(1996).
- [19] H.S. Nalwa, J. Mukai, A. Katuta, *J. Phys. Chem.* **99**, 10766(1995).
- [20] C.P. de Melo, R. Silbey, *J. Chem. Phys.* **88**, 2567(1988); C.P. de Melo, R. Silbey, *Chem. Phys. Lett.* **140**, 537(1987).
- [21] D. Lu, G. Chen, J.W. Perry, W.A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10679(1994).
- [22] B.M. Pierce, *Proc SPIE* **1560**, 148(1991).
- [23] C.W. Dirk, L.-T. Cheng, M.G. Kuzyk, *Int. J. Quantum Chem.* **43**, 27(1992).
- [24] S.-L. Lee, K.-C. Yang, J.-H. Sheu, Y.-J. Lu, *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chemistry Symposium* **29**, 509(1995).
- [25] B. Champagne, E.A. Perpète, *Int. J. Quantum Chem.* **75**, 441(1999).
- [26] S. Priyadarshy, M.J. Therien, D.N. Beratan, *J. Am. Chem. Soc.* **118**(6), 1504(1996).
- [27] N. Matsuzawa, D.A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **96**, 6232(1992); *Int. J. Quantum Chem.* **44**, 497(1992).

- [28] W.M. Laidlaw, R.G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard, A. Persoons, *Nature* **363**, 58(1993).
- [29] D.S. Hermann, Tese, Chalmers University of Technology, Göteborg, 1997.
- [30] a) M. Blanchard-Desce, V. Alain, P.V. Bedworth, S.R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, *Chem Eur.* **3**(7), 1091(1997);  
b) M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, M. Barzoukas, C. Runser, A. Fort, G. Puccetti, I. Ledoux, J. Zyss, *Nonlinear Opt.* **10**, 23(1995); c) M. Blanchard-Desce, V. Alain, L. Midrier, R. Wortmann, S. Lebus, C. Glania, P. Krämer, A. Fort, J. Muller, M. Barzoukas, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **105**, 115(1997); d) M. Blanchard-Desce, C. Runser, A. Fort, M. Barzoukas, J.-M. Lehn, V. Bloy, V. Alain, *Chem. Phys.* **199**, 253(1995); e) M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, M. Barzoukas, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Phys.* **181**, 281(1994);  
f) M. Blanchard-Desce, R. Wortmann, S. Lebus, J.-M. Lehn, P. Krämer, *Chem. Phys. Lett.* **243**, 526(1995); g) M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, D. Josse, J.-M. Lehn, J. Zyss, *Chem. Phys.* **133**, 323(1989).
- [31] V. Alain, M. Blanchard-Desce, C.-T. Chen, S.R. Marder, A. Fort, M. Barzoukas, *Synth. Met.* **81**, 133(1996).
- [32] G. Puccetti, M. Blanchard-Desce, I. Ledoux, J.-M. Lehn, J. Zyss, *J. Phys. Chem.* **97**, 9385(1993).
- [33] I.D.W. Samuel, I. Ledoux, C. Dhenaut, J. Zyss, H.H. Fox, R.R. Schrock, R.J. Silbey, *Science*, **265**, 1070(1994).
- [34] Y. Luo, *Chem. Phys. Lett.* **289**, 350(1998); Y. Wang, L.-T. Cheng, *J. Phys. Chem.* **96**, 1530(1992); D. Jonsson, P. Norman, K. Ruud, H. Ågren, T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **109**(2), 572(1998).

- [35] G. Gu, H. Huang, S. Yang, P. Yu, J. Fu, G.K. Wong, X. Wan, J. Dong, Y. Du, Chem. Phys. Lett. **289**, 167(1998).
- [36] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. **107**, 3902(1985).
- [37] J.J.P. Stewart, MOPAC 93.00 Manual, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan, 1993.
- [38] S.P. Karna, M. Dupuis, J. Comp. Chem. **12**, 487(1991).
- [39] H. Sekino, R.J. Bartlett, J. Chem. Phys. **85**, 976(1986).
- [40] A.E. de A. Machado, Dissertação de Mestrado, UFPE, Recife, 1996.
- [41] W. Schuddeboom, B. Krijnen, J.W. Verhoeven, E.G.J. Staring, G.L.J.A. Rikken, H. Oevering, Chem. Phys. Lett. **179**, 73(1991).
- [42] B. Champagne, B. Mennucci, M. Cossi, R. Cammi, J. Tomasi, Chem. Phys. **238**, 153(1998).
- [43] A. Osaheni, S.A. Jenekhe, H. Vanherzeele, J.S. Meth, Y. Sun, A.G. MacDiarmid, J. Phys. Chem. **96**, 2830(1992).
- [44] C. Halvorson, Y. Cao, M. Moses, A.J. Heeger, Synth. Met. **55-57**, 3941(1993).
- [45] G.S. Maciel, C.B. de Araújo, R.R.B. Correia, W.M. de Azevêdo, Optics Comm. **157**, 187(1998).
- [46] E.H.L. Falcão, W.M. de Azevedo, D.V. Petrov, manuscrito em preparação.
- [47] L.T. Sein, Y. Wei, S.A. Jansen, J. Phys. Chem. A **104**, 11371(2000).
- [48] M.E. Vascheto, B.A. Retamal, J. Phys. Chem. A **101**, 6945(1997).

## CAPÍTULO 2

### METODOLOGIA

As hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ , estáticas e dependentes da frequência, foram calculadas através da técnica Hartree-Fock dependente do tempo (TDHF) [1-2], implementada no programa MOPAC 93.00 [3]. Esta é fundamentada em métodos baseados em orbitais atômicos, que são particularmente adequados para sistemas orgânicos de tamanho elevado, como os investigados nesta pesquisa. A otimização das geometrias foi realizada utilizando o hamiltoniano AM1 (Austin 1) [4].

A escolha recaiu em um método semi-empírico em razão do número elevado de átomos que constituem as moléculas mais estendidas investigadas nesta tese. Os cálculos para todos os sistemas moleculares estudados foram realizados em uma estação de trabalho IBM Risc6000.

Karna e Dupuis [1] desenvolveram expressões analíticas para os processos não lineares até a terceira ordem na perturbação. Também introduziram expressões alternativas, baseadas no teorema  $(2n+1)$  da teoria de perturbação, que contribui para a redução de custos computacionais embora a complexidade das equações é aumentada. A técnica possibilita o cálculo da energia de ordem  $(2n+1)$ , a partir do conhecimento da função de onda de ordem  $n$ . A seguir, apresentamos

esta metodologia fundamentada no artigo original de Karna e Dupuis [1], o qual apresenta detalhes de sua formulação.

## 2.1 - Método Hartree-Fock Dependente do Tempo

É um método variacional para o cálculo das polarizabilidades, linear e não lineares, tanto para o caso estático como também considerando as interações dinâmicas.

A interação de uma molécula de  $N$ -elétrons de camada fechada com um campo elétrico externo, composto de um campo óptico oscilante monocromático e um campo elétrico estático, pode ser expressa através da perturbação decorrente do campo elétrico externo como,

$$\lambda = E(e^{+i\omega t} + e^{-i\omega t} + 1) \quad (2.1)$$

para a parte exponencial do campo elétrico usamos,

$$e^{\pm i\omega t} = (e^{+i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

Assim, o hamiltoniano da interação de dipolo para a perturbação na equação 2.1 tem a seguinte definição,

$$H'(r,t) = \mu \cdot E(e^{\pm i\omega t} + 1) \quad (2.2)$$

com o operador momento de dipolo expresso como,

$$\mu = -\sum_j^N (e \cdot r_j)$$

onde  $e$  é a carga do elétron e  $r_j$  representa o vetor posição do  $j$ -ésimo elétron.

Considere a equação de Schrödinger dependente do tempo, para um sistema molecular,

$$\left[ H^0(\mathbf{r}) + H'(\mathbf{r}, t) - i \frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.3)$$

onde

$$H^0(\mathbf{r}) = \sum_j \left( -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{jA}} + \sum_{j < k} \frac{1}{r_{jk}} \right) \quad (2.4)$$

nesta equação,  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  é a função de onda dependente do tempo apresentando a parte eletrônica em unidades atômicas; e a soma sobre  $j$  inclui todos os  $N$  elétrons, enquanto a soma sobre  $A$  abrange todos os núcleos da molécula.

Para resolução da equação 2.3, restringe-se  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  a um determinante único de Slater, isto é, um produto antissimétrizado de  $N$  orbitais de spin dependentes do tempo. A equação abaixo, corresponde à equação TDHF pelo uso do princípio variacional de Frenkel na forma matricial,

$$FC - i \frac{\partial}{\partial t} SC = SC\varepsilon \quad (2.5)$$

com

$$\frac{\partial}{\partial t} C^t SC = 0 \quad (2.6)$$

onde  $C$  representa a matriz dos coeficientes dependentes do tempo dos  $N$  orbitais espaciais. Estes são construídos a partir das funções de base  $\chi$  como,

$$\phi = \chi C \quad (2.7)$$

na equação 2.5,  $\varepsilon$  representa a matriz dos multiplicadores de Lagrange. A matriz de sobreposição  $S$ , na equação 2.6 é,

$$S_{st}(1) = (\chi_s(1) | \chi_t(1)) \quad (2.8)$$

e por sua vez,  $F$  é a matriz de Fock,

$$F = H + D[2J - K] \quad (2.9)$$

na equação acima,  $H$  é a matriz integral de um elétron,  $J$  é a supermatriz de dois elétrons de Coulomb e  $K$  é a supermatriz de troca de dois elétrons.

A matriz densidade é definida abaixo, em termos das matrizes dos coeficientes dos orbitais moleculares,

$$D = CnC^t \quad (2.10)$$

onde  $n$  é a matriz diagonal do número de ocupação, sendo igual a dois e zero respectivamente para os orbitais ocupados e virtuais, o símbolo t é usado para indicar a matriz transposta.

As matrizes-integral de um e dois elétrons, bem como a de troca, são definidas sobre as funções de base,

$$H_{st}(1) = \left( \chi_s(1) \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right| \chi_t(1) \right) \quad (2.11)$$

$$J_{stuv}(1,2) = \left( \chi_s(1) \chi_t(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_u(2) \chi_v(2) \right) \quad (2.12)$$

$$K_{stuv}(1,2) = \left( \chi_s(1) \chi_u(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_t(2) \chi_v(2) \right) \quad (2.13)$$

Definindo os conjuntos de base  $\chi$ , que são independentes do campo externo temos,

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}^0 \quad (2.14)$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}^0 \quad (2.15)$$

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}^0 \quad (2.16)$$

Expande-se  $\mathbf{F}$ ,  $\mathbf{C}$ ,  $\varepsilon$ , e  $\mathbf{D}$  em termos das perturbações externas ( $\lambda^a, \lambda^b, \lambda^c, \dots$ ), e usando a equação 2.1, resulta nas expansões como função da magnitude e direção do campo elétrico,

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}^0 + \mathbf{E}^a \mathbf{F}^a + (2!)^{-1} \mathbf{E}^a \mathbf{E}^b \mathbf{F}^{ab} + (3!)^{-1} \mathbf{E}^a \mathbf{E}^b \mathbf{E}^c \mathbf{F}^{abc} + \dots \quad (2.17a)$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}^0 + \mathbf{E}^a \mathbf{C}^a + (2!)^{-1} \mathbf{E}^a \mathbf{E}^b \mathbf{C}^{ab} + (3!)^{-1} \mathbf{E}^a \mathbf{E}^b \mathbf{E}^c \mathbf{C}^{abc} + \dots \quad (2.17b)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \mathbf{E}^a \varepsilon^a + (2!)^{-1} \mathbf{E}^a \mathbf{E}^b \varepsilon^{ab} + (3!)^{-1} \mathbf{E}^a \mathbf{E}^b \mathbf{E}^c \varepsilon^{abc} + \dots \quad (2.17c)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^0 + \mathbf{E}^a \mathbf{D}^a + (2!)^{-1} \mathbf{E}^a \mathbf{E}^b \mathbf{D}^{ab} + (3!)^{-1} \mathbf{E}^a \mathbf{E}^b \mathbf{E}^c \mathbf{D}^{abc} + \dots \quad (2.17d)$$

Nas equações acima,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , e  $d$  representam a direção da perturbação, enquanto os números superscritos indicam a ordem da perturbação. Também a soma sobre os índices repetidos é implícita; por exemplo,

$$\mathbf{F}^a = \mathbf{F}_a^{(1)}; \quad (a = x, y, z) \quad (2.18a)$$

$$\mathbf{F}^{ab} = \mathbf{F}_{ab}^{(2)}; \quad (a, b = x, y, z) \quad (2.18b)$$

$$\mathbf{F}^{abc} = \mathbf{F}_{abc}^{(3)}; \quad (a, b, c = x, y, z) \quad (2.18c)$$

Abaixo expressamos as matrizes perturbadas das equações 2.17a a 2.17d,

$$\mathbf{F}^a = e^{\pm i\omega t} \mathbf{F}^a(\pm\omega) + \mathbf{F}^a(0) \quad (2.19)$$

$$\mathbf{F}^{ab} = e^{\pm 2i\omega t} \mathbf{F}^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) + e^{\pm i\omega t} \left\{ \mathbf{F}^{ab}(0, \pm\omega) + \mathbf{F}^{ab}(\pm\omega, 0) \right\} + \mathbf{F}^{ab}(\pm\omega, \mp\omega) + \mathbf{F}^{ab}(0, 0) \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{abc} = & e^{\pm 3i\omega t} \mathbf{F}^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) + e^{\pm 2i\omega t} \left\{ \mathbf{F}^{abc}(0, \pm\omega, \pm\omega) + \mathbf{F}^{abc}(\pm\omega, 0, \pm\omega) + \right. \\ & \left. \mathbf{F}^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, 0) \right\} + e^{\pm i\omega t} \left\{ \mathbf{F}^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega) + \mathbf{F}^{abc}(\pm\omega, \mp\omega, \pm\omega) + \mathbf{F}^{abc}(\mp\omega, \pm\omega, \pm\omega) \right\} + \\ & e^{\pm i\omega t} \left\{ \mathbf{F}^{abc}(0, 0, \pm\omega) + \mathbf{F}^{abc}(0, \pm\omega, 0) + \mathbf{F}^{abc}(\pm\omega, 0, 0) \right\} + \left\{ \mathbf{F}^{abc}(0, \pm\omega, \mp\omega) + \right. \\ & \left. \mathbf{F}^{abc}(\pm\omega, 0, \mp\omega) + \mathbf{F}^{abc}(\pm\omega, \mp\omega, 0) \right\} + \mathbf{F}^{abc}(0, 0, 0) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Expressões similares são obtidas para  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{D}$  e  $\boldsymbol{\varepsilon}$ . Substituindo as equações 2.17a-c na equação 2.5 e equacionando os coeficientes dos termos exponenciais iguais em ambos os lados, se obtém as várias equações CPHF (*coupled-perturbed Hartree-Fock*) em diferentes ordens.

Para a ordem zero: (2.22)

$$\mathbf{F}^0 \mathbf{C}^0 = \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^0 \boldsymbol{\varepsilon}^0$$

Para a primeira ordem: (2.23)

$$\mathbf{F}^a(\pm\omega) \mathbf{C}^0 + \mathbf{F}^0 \mathbf{C}^a(\pm\omega) \pm \omega \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^a(\pm\omega) = \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^a(\pm\omega) \boldsymbol{\varepsilon}^0 + \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^0 \boldsymbol{\varepsilon}^a(\pm\omega)$$

$$\mathbf{F}^a(0) \mathbf{C}^0 + \mathbf{F}^0 \mathbf{C}^a(0) = \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^a(0) \boldsymbol{\varepsilon}^0 + \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^0 \boldsymbol{\varepsilon}^a(0)$$

Para a segunda ordem:

(2.24)

$$\mathbf{F}^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)\mathbf{C}^0 + \mathbf{F}^a(\pm\omega)\mathbf{C}^b(\pm\omega) + \mathbf{F}^b(\pm\omega)\mathbf{C}^a(\pm\omega) + \mathbf{F}^0\mathbf{C}^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) \pm 2\omega\mathbf{S}^0\mathbf{C}^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) = \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}^0 + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^a(\pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}^b(\pm\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^b(\pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}^a(\pm\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^0\boldsymbol{\varepsilon}^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)$$

$$\mathbf{F}^{ab}(0, \pm\omega)\mathbf{C}^0 + \mathbf{F}^a(0)\mathbf{C}^b(\pm\omega) + \mathbf{F}^b(\pm\omega)\mathbf{C}^a(0) + \mathbf{F}^0\mathbf{C}^{ab}(0, \pm\omega) \pm \omega\mathbf{S}^0\mathbf{C}^{ab}(0, \pm\omega) = \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{ab}(0, \pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}^0 + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^a(0)\boldsymbol{\varepsilon}^b(\pm\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^b(\pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}^a(0) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^0\boldsymbol{\varepsilon}^{ab}(0, \pm\omega)$$

$$\mathbf{F}^{ab}(\pm\omega, \mp\omega)\mathbf{C}^0 + \mathbf{F}^a(\pm\omega)\mathbf{C}^b(\mp\omega) + \mathbf{F}^b(\mp\omega)\mathbf{C}^a(\pm\omega) + \mathbf{F}^0\mathbf{C}^{ab}(\pm\omega, \mp\omega) = \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{ab}(\pm\omega, \mp\omega)\boldsymbol{\varepsilon}^0 + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^a(\pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}^b(\mp\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^b(\mp\omega)\boldsymbol{\varepsilon}^a(\pm\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^0\boldsymbol{\varepsilon}^{ab}(\pm\omega, \mp\omega)$$

$$\mathbf{F}^{ab}(0, 0)\mathbf{C}^0 + \mathbf{F}^a(0)\mathbf{C}^b(0) + \mathbf{F}^b(0)\mathbf{C}^a(0) + \mathbf{F}^0\mathbf{C}^{ab}(0, 0) = \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{ab}(0, 0)\boldsymbol{\varepsilon}^0 + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^a(0)\boldsymbol{\varepsilon}^b(0) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^b(0)\boldsymbol{\varepsilon}^a(0) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^0\boldsymbol{\varepsilon}^{ab}(0, 0)$$

Para a terceira ordem:

(2.25)

$$\begin{aligned} & \mathbf{F}^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega)\mathbf{C}^0 + \mathbf{F}^a(\pm\omega)\mathbf{C}^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) + \mathbf{F}^{bc}(\pm\omega, \pm\omega)\mathbf{C}^a(\pm\omega) + \mathbf{F}^b(\pm\omega)\mathbf{C}^{ac}(\pm\omega, \pm\omega) + \\ & \mathbf{F}^{ac}(\pm\omega, \pm\omega)\mathbf{C}^b(\pm\omega) + \mathbf{F}^c(\pm\omega)\mathbf{C}^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) + \mathbf{F}^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)\mathbf{C}^c(\pm\omega) + \mathbf{F}^0\mathbf{C}^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) \pm \\ & 3\omega\mathbf{S}^0\mathbf{C}^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) = \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}^0 + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^a(\pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{bc}(\pm\omega, \pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}^a(\pm\omega) + \\ & \mathbf{S}^0\mathbf{C}^b(\pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}^{ac}(\pm\omega, \pm\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{ac}(\pm\omega, \pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}^b(\pm\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^c(\pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}^c(\pm\omega) + \\ & \mathbf{S}^0\mathbf{C}^0\boldsymbol{\varepsilon}^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \mathbf{F}^{abc}(0,\pm\omega,\pm\omega)\mathbf{C}^0 + \mathbf{F}^a(0)\mathbf{C}^{bc}(\pm\omega,\pm\omega) + \mathbf{F}^{bc}(\pm\omega,\pm\omega)\mathbf{C}^a(0) + \mathbf{F}^b(\pm\omega)\mathbf{C}^{ac}(0,\pm\omega) + \\
& \mathbf{F}^{ac}(0,\pm\omega)\mathbf{C}^b(\pm\omega) + \mathbf{F}^c(\pm\omega)\mathbf{C}^{ab}(0,\pm\omega) + \mathbf{F}^{ab}(0,\pm\omega)\mathbf{C}^c(\pm\omega) + \mathbf{F}^0\mathbf{C}^{abc}(0,\pm\omega,\pm\omega) \pm \\
& 2\omega\mathbf{S}^0\mathbf{C}^{abc}(0,\pm\omega,\pm\omega) = \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{abc}(0,\pm\omega,\pm\omega)\varepsilon^0 + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^a(0)\varepsilon^{bc}(\pm\omega,\pm\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{bc}(\pm\omega,\pm\omega)\varepsilon^a(0) + \\
& \mathbf{S}^0\mathbf{C}^b(\pm\omega)\varepsilon^{ac}(0,\pm\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{ac}(0,\pm\omega)\varepsilon^b(\pm\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^c(\pm\omega)\varepsilon^{ab}(0,\pm\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{ab}(0,\pm\omega)\varepsilon^c(\pm\omega) + \\
& \mathbf{S}^0\mathbf{C}^0\varepsilon^{abc}(0,\pm\omega,\pm\omega)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \mathbf{F}^{abc}(\pm\omega,\pm\omega,\mp\omega)\mathbf{C}^0 + \mathbf{F}^a(\pm\omega)\mathbf{C}^{bc}(\pm\omega,\mp\omega) + \mathbf{F}^{bc}(\pm\omega,\mp\omega)\mathbf{C}^a(\pm\omega) + \\
& \mathbf{F}^b(\pm\omega)\mathbf{C}^{ac}(\pm\omega,\mp\omega) + \mathbf{F}^{ac}(\pm\omega,\mp\omega)\mathbf{C}^b(\pm\omega) + \mathbf{F}^c(\mp\omega)\mathbf{C}^{ab}(\pm\omega,\pm\omega) + \mathbf{F}^{ab}(\pm\omega,\pm\omega)\mathbf{C}^c(\mp\omega) + \\
& \mathbf{F}^0\mathbf{C}^{abc}(\pm\omega,\pm\omega,\mp\omega) \pm \omega\mathbf{S}^0\mathbf{C}^{abc}(\pm\omega,\pm\omega,\mp\omega) = \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{abc}(\pm\omega,\pm\omega,\mp\omega)\varepsilon^0 + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^a(\pm\omega)\varepsilon^{bc}(\pm\omega,\mp\omega) \\
& + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{bc}(\pm\omega,\mp\omega)\varepsilon^a(\pm\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^b(\pm\omega)\varepsilon^{ac}(\pm\omega,\mp\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{ac}(\pm\omega,\mp\omega)\varepsilon^b(\pm\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^c(\mp\omega)\varepsilon^{ab}(\pm\omega,\pm\omega) \\
& \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{ab}(\pm\omega,\pm\omega)\varepsilon^c(\mp\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^0\varepsilon^{abc}(\pm\omega,\pm\omega,\mp\omega)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \mathbf{F}^{abc}(0,0,\pm\omega)\mathbf{C}^0 + \mathbf{F}^a(0)\mathbf{C}^{bc}(0,\pm\omega) + \mathbf{F}^{bc}(0,\pm\omega)\mathbf{C}^a(0) + \mathbf{F}^b(0)\mathbf{C}^{ac}(0,\pm\omega) + \mathbf{F}^{ac}(0,\pm\omega)\mathbf{C}^b(0) + \\
& \mathbf{F}^c(\pm\omega)\mathbf{C}^{ab}(0,0) + \mathbf{F}^{ab}(0,0)\mathbf{C}^c(\pm\omega) + \mathbf{F}^0\mathbf{C}^{abc}(0,0,\pm\omega) \pm \omega\mathbf{S}^0\mathbf{C}^{abc}(0,0,\pm\omega) = \\
& \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{abc}(0,0,\pm\omega)\varepsilon^0 + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^a(0)\varepsilon^{bc}(0,\pm\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{bc}(0,\pm\omega)\varepsilon^a(0) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^b(0)\varepsilon^{ac}(0,\pm\omega) + \\
& \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{ac}(0,\pm\omega)\varepsilon^b(0) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^c(0)\varepsilon^{ab}(0,0) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{ab}(0,0)\varepsilon^c(\pm\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^0\varepsilon^{abc}(0,0,\pm\omega)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \mathbf{F}^{abc}(0,\pm\omega,\mp\omega)\mathbf{C}^0 + \mathbf{F}^a(0)\mathbf{C}^{bc}(\pm\omega,\mp\omega) + \mathbf{F}^{bc}(\pm\omega,\mp\omega)\mathbf{C}^a(0) + \mathbf{F}^b(\pm\omega)\mathbf{C}^{ac}(0,\mp\omega) + \\
& \mathbf{F}^{ac}(0,\mp\omega)\mathbf{C}^b(\pm\omega) + \mathbf{F}^c(\mp\omega)\mathbf{C}^{ab}(0,\pm\omega) + \mathbf{F}^{ab}(0,\pm\omega)\mathbf{C}^c(\mp\omega) + \mathbf{F}^0\mathbf{C}^{abc}(0,\pm\omega,\mp\omega) = \\
& \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{abc}(0,\pm\omega,\mp\omega)\varepsilon^0 + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^a(0)\varepsilon^{bc}(\pm\omega,\mp\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{bc}(\pm\omega,\mp\omega)\varepsilon^a(0) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^b(\pm\omega)\varepsilon^{ac}(0,\mp\omega) \\
& + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{ac}(0,\mp\omega)\varepsilon^b(\pm\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^c(\mp\omega)\varepsilon^{ab}(0,\pm\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{ab}(0,\pm\omega)\varepsilon^c(\mp\omega) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^0\varepsilon^{abc}(0,\pm\omega,\mp\omega)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \mathbf{F}^{abc}(0,0,0)\mathbf{C}^0 + \mathbf{F}^a(0)\mathbf{C}^{bc}(0,0) + \mathbf{F}^{bc}(0,0)\mathbf{C}^a(0) + \mathbf{F}^b(0)\mathbf{C}^{ac}(0,0) + \\
& \mathbf{F}^{ac}(0,0)\mathbf{C}^b(0) + \mathbf{F}^c(0)\mathbf{C}^{ab}(0,0) + \mathbf{F}^{ab}(0,0)\mathbf{C}^c(0) + \mathbf{F}^0\mathbf{C}^{abc}(0,0,0) = \\
& \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{abc}(0,0,0)\varepsilon^0 + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^a(0)\varepsilon^{bc}(0,0) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{bc}(0,0)\varepsilon^a(0) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^b(0)\varepsilon^{ac}(0,0) + \\
& \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{ac}(0,0)\varepsilon^b(0) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^c(0)\varepsilon^{ab}(0,0) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^{ab}(0,0)\varepsilon^c(0) + \mathbf{S}^0\mathbf{C}^0\varepsilon^{abc}(0,0,0)
\end{aligned}$$

Como a técnica iterativa de solução das equações CPHF gera quantidades intermediárias obtidas das condições de ortonormalização (equação 2.6), é apropriado, para cada ordem da expansão ser definida uma equação de ortonormalização. Assim, a equação 2.17b é substituída na equação 2.6, e separam-se os fatores de termos exponenciais diferentes; estas equações são apresentadas abaixo.

Para a ordem zero: (2.26)

$$C^{0t}S^0C^0 = 1$$

Para a primeira ordem: (2.27)

$$C^{0t}S^0C^a(\pm\omega) + C^{at}(\mp\omega)S^0C^0 = 0$$

$$C^{0t}S^0C^a(0) + C^{at}(0)S^0C^0 = 0$$

Para a segunda ordem: (2.28)

$$C^{0t}S^0C^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) + C^{at}(\mp\omega)S^0C^b(\pm\omega) + C^{bt}(\mp\omega)S^0C^a(\pm\omega) + C^{abt}(\mp\omega, \mp\omega)S^0C^0 = 0$$

$$C^{0t}S^0C^{ab}(0, \pm\omega) + C^{at}(0)S^0C^b(\pm\omega) + C^{bt}(\mp\omega)S^0C^a(0) + C^{abt}(0, \mp\omega)S^0C^0 = 0$$

$$C^{0t}S^0C^{ab}(\pm\omega, \mp\omega) + C^{at}(\mp\omega)S^0C^b(\mp\omega) + C^{bt}(\pm\omega)S^0C^a(\pm\omega) + C^{abt}(\mp\omega, \pm\omega)S^0C^0 = 0$$

$$C^{0t}S^0C^{ab}(0, 0) + C^{at}(0)S^0C^b(0) + C^{bt}(0)S^0C^a(0) + C^{abt}(0, 0)S^0C^0 = 0$$

Para a terceira ordem: (2.29)

$$\begin{aligned} & \mathbf{C}^{0t} \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) + \mathbf{C}^{at}(\mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) + \mathbf{C}^{bct}(\mp\omega, \mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^a(\pm\omega) + \\ & \mathbf{C}^{bt}(\mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{ac}(\pm\omega, \pm\omega) + \mathbf{C}^{act}(\mp\omega, \mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^b(\pm\omega) + \mathbf{C}^{ct}(\mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) + \\ & \mathbf{C}^{abt}(\mp\omega, \mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^c(\pm\omega) + \mathbf{C}^{abct}(\mp\omega, \mp\omega, \mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^0 = \mathbf{0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \mathbf{C}^{0t} \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{abc}(0, \pm\omega, \pm\omega) + \mathbf{C}^{at}(0) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) + \mathbf{C}^{bct}(\mp\omega, \mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^a(0) + \mathbf{C}^{bt}(\mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{ac}(0, \pm\omega) + \\ & \mathbf{C}^{act}(0, \mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^b(\pm\omega) + \mathbf{C}^{ct}(\mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{ab}(0, \pm\omega) + \mathbf{C}^{abt}(0, \mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^c(\pm\omega) + \mathbf{C}^{abct}(0, \mp\omega, \mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^0 = \mathbf{0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \mathbf{C}^{0t} \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega) + \mathbf{C}^{at}(\mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{bc}(\pm\omega, \mp\omega) + \mathbf{C}^{bct}(\mp\omega, \pm\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^a(\pm\omega) + \mathbf{C}^{bt}(\mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{ac}(\pm\omega, \mp\omega) + \\ & \mathbf{C}^{act}(\mp\omega, \pm\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^b(\pm\omega) + \mathbf{C}^{ct}(\pm\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) + \mathbf{C}^{abt}(\mp\omega, \mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^c(\mp\omega) + \\ & \mathbf{C}^{abct}(\mp\omega, \mp\omega, \pm\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^0 = \mathbf{0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \mathbf{C}^{0t} \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{abc}(0, 0, \pm\omega) + \mathbf{C}^{at}(0) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{bc}(0, \pm\omega) + \mathbf{C}^{bct}(0, \mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^a(0) + \mathbf{C}^{bt}(0) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{ac}(0, \pm\omega) + \\ & \mathbf{C}^{act}(0, \mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^b(0) + \mathbf{C}^{ct}(\mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{ab}(0, 0) + \mathbf{C}^{abt}(0, 0) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^c(\pm\omega) + \mathbf{C}^{abct}(0, 0, \mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^0 = \mathbf{0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \mathbf{C}^{0t} \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{abc}(0, \pm\omega, \mp\omega) + \mathbf{C}^{at}(0) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{bc}(\pm\omega, \mp\omega) + \mathbf{C}^{bct}(\mp\omega, \pm\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^a(0) + \mathbf{C}^{bt}(\mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{ac}(0, \mp\omega) + \\ & \mathbf{C}^{act}(0, \pm\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^b(\pm\omega) + \mathbf{C}^{ct}(\pm\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{ab}(0, \pm\omega) + \mathbf{C}^{abt}(0, \mp\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^c(\mp\omega) + \mathbf{C}^{abct}(0, \mp\omega, \pm\omega) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^0 = \mathbf{0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \mathbf{C}^{0t} \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{abc}(0, 0, 0) + \mathbf{C}^{at}(0) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{bc}(0, 0) + \mathbf{C}^{bct}(0, 0) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^a(0) + \mathbf{C}^{bt}(0) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{ac}(0, 0) + \\ & \mathbf{C}^{act}(0, 0) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^b(0) + \mathbf{C}^{ct}(0) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^{ab}(0, 0) + \mathbf{C}^{abt}(0, 0) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^c(0) + \mathbf{C}^{abct}(0, 0, 0) \mathbf{S}^0 \mathbf{C}^0 = \mathbf{0} \end{aligned}$$

Podemos obter as (hiper)polarizabilidades a partir da matriz do momento de dipolo e da matriz densidade, correspondente da matriz dos coeficientes perturbados  $\mathbf{C}$ . Esta é resultante da substituição da equação 2.17b na equação 2.10 e da separação dos termos de mesma ordem. A seguir são apresentadas as equações da matriz densidade.

Para a ordem zero: (2.30)

$$\mathbf{D}^0 = \mathbf{C}^0 \mathbf{nC}^{0t}$$

Para a primeira ordem: (2.31)

$$\mathbf{D}^a(\pm\omega) = \mathbf{C}^a(\pm\omega) \mathbf{nC}^{0t} + \mathbf{C}^0 \mathbf{nC}^{at}(\mp\omega)$$

$$\mathbf{D}^a(0) = \mathbf{C}^a(0) \mathbf{nC}^{0t} + \mathbf{C}^0 \mathbf{nC}^{at}(0)$$

Para a segunda ordem: (2.32)

$$\mathbf{D}^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) = \mathbf{C}^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) \mathbf{nC}^{0t} + \mathbf{C}^a(\pm\omega) \mathbf{nC}^{bt}(\mp\omega) + \mathbf{C}^b(\pm\omega) \mathbf{nC}^{at}(\mp\omega) + \mathbf{C}^0 \mathbf{nC}^{abt}(\mp\omega, \mp\omega)$$

$$\mathbf{D}^{ab}(0, \pm\omega) = \mathbf{C}^{ab}(0, \pm\omega) \mathbf{nC}^{0t} + \mathbf{C}^a(0) \mathbf{nC}^{bt}(\mp\omega) + \mathbf{C}^b(\pm\omega) \mathbf{nC}^{at}(0) + \mathbf{C}^0 \mathbf{nC}^{abt}(0, \mp\omega)$$

$$\mathbf{D}^{ab}(\pm\omega, \mp\omega) = \mathbf{C}^{ab}(\pm\omega, \mp\omega) \mathbf{nC}^{0t} + \mathbf{C}^a(\pm\omega) \mathbf{nC}^{bt}(\pm\omega) + \mathbf{C}^b(\mp\omega) \mathbf{nC}^{at}(\mp\omega) + \mathbf{C}^0 \mathbf{nC}^{abt}(\mp\omega, \pm\omega)$$

$$\mathbf{D}^{ab}(0, 0) = \mathbf{C}^{ab}(0, 0) \mathbf{nC}^{0t} + \mathbf{C}^a(0) \mathbf{nC}^{bt}(0) + \mathbf{C}^b(0) \mathbf{nC}^{at}(0) + \mathbf{C}^0 \mathbf{nC}^{abt}(0, 0)$$

Para a terceira ordem: (2.33)

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) = & \mathbf{C}^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) \mathbf{nC}^{0t} + \mathbf{C}^a(\pm\omega) \mathbf{nC}^{bct}(\mp\omega, \mp\omega) + \mathbf{C}^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) \mathbf{nC}^{at}(\mp\omega) + \\ & \mathbf{C}^b(\pm\omega) \mathbf{nC}^{act}(\mp\omega, \mp\omega) + \mathbf{C}^{ac}(\pm\omega, \pm\omega) \mathbf{nC}^{bt}(\mp\omega) + \mathbf{C}^c(\pm\omega) \mathbf{nC}^{abt}(\mp\omega, \mp\omega) + \\ & \mathbf{C}^{ab}(\pm\omega, \pm\omega) \mathbf{nC}^{ct}(\mp\omega) + \mathbf{C}^0 \mathbf{nC}^{abct}(\mp\omega, \mp\omega, \mp\omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{abc}(0, \pm\omega, \pm\omega) = & \mathbf{C}^{abc}(0, \pm\omega, \pm\omega) \mathbf{nC}^{0t} + \mathbf{C}^a(0) \mathbf{nC}^{bct}(\mp\omega, \mp\omega) + \mathbf{C}^{bc}(\pm\omega, \pm\omega) \mathbf{nC}^{at}(0) + \\ & \mathbf{C}^b(\pm\omega) \mathbf{nC}^{act}(0, \mp\omega) + \mathbf{C}^{ac}(0, \pm\omega) \mathbf{nC}^{bt}(\mp\omega) + \mathbf{C}^c(\pm\omega) \mathbf{nC}^{abt}(0, \mp\omega) + \mathbf{C}^{ab}(0, \pm\omega) \mathbf{nC}^{ct}(\mp\omega) + \\ & \mathbf{C}^0 \mathbf{nC}^{abct}(0, \mp\omega, \mp\omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega) &= \mathbf{C}^{abc}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega)\mathbf{nC}^{0t} + \mathbf{C}^a(\pm\omega)\mathbf{nC}^{bct}(\mp\omega, \pm\omega) \\ &+ \mathbf{C}^{bc}(\pm\omega, \mp\omega)\mathbf{nC}^{at}(\mp\omega) + \mathbf{C}^b(\pm\omega)\mathbf{nC}^{act}(\mp\omega, \pm\omega) + \mathbf{C}^{ac}(\pm\omega, \mp\omega)\mathbf{nC}^{bt}(\mp\omega) \\ &+ \mathbf{C}^c(\mp\omega)\mathbf{nC}^{abt}(\mp\omega, \mp\omega) + \mathbf{C}^{ab}(\pm\omega, \pm\omega)\mathbf{nC}^{ct}(\pm\omega) + \mathbf{C}^0\mathbf{nC}^{abct}(\mp\omega, \mp\omega, \pm\omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{abc}(0, 0, \pm\omega) &= \mathbf{C}^{abc}(0, 0, \pm\omega)\mathbf{nC}^{0t} + \mathbf{C}^a(0)\mathbf{nC}^{bct}(0, \mp\omega) + \mathbf{C}^{bc}(0, \pm\omega)\mathbf{nC}^{at}(0) + \mathbf{C}^b(0)\mathbf{nC}^{act}(0, \mp\omega) + \\ &\mathbf{C}^{ac}(0, \pm\omega)\mathbf{nC}^{bt}(0) + \mathbf{C}^c(\pm\omega)\mathbf{nC}^{abt}(0, 0) + \mathbf{C}^{ab}(0, 0)\mathbf{nC}^{ct}(\mp\omega) + \mathbf{C}^0\mathbf{nC}^{abct}(0, 0, \mp\omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{abc}(0, \pm\omega, \mp\omega) &= \mathbf{C}^{abc}(0, \pm\omega, \mp\omega)\mathbf{nC}^{0t} + \mathbf{C}^a(0)\mathbf{nC}^{bct}(\mp\omega, \pm\omega) + \mathbf{C}^{bc}(\pm\omega, \mp\omega)\mathbf{nC}^{at}(0) + \\ &\mathbf{C}^b(\pm\omega)\mathbf{nC}^{act}(0, \pm\omega) + \mathbf{C}^{ac}(0, \mp\omega)\mathbf{nC}^{bt}(\mp\omega) + \mathbf{C}^c(\mp\omega)\mathbf{nC}^{abt}(0, \mp\omega) + \\ &\mathbf{C}^{ab}(0, \pm\omega)\mathbf{nC}^{ct}(\pm\omega) + \mathbf{C}^0\mathbf{nC}^{abct}(0, \mp\omega, \pm\omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{abc}(0, 0, 0) &= \mathbf{C}^{abc}(0, 0, 0)\mathbf{nC}^{0t} + \mathbf{C}^a(0)\mathbf{nC}^{bct}(0, 0) + \mathbf{C}^{bc}(0, 0)\mathbf{nC}^{at}(0) + \mathbf{C}^b(0)\mathbf{nC}^{act}(0, 0) + \\ &\mathbf{C}^{ac}(0, 0)\mathbf{nC}^{bt}(0) + \mathbf{C}^c(0)\mathbf{nC}^{abt}(0, 0) + \mathbf{C}^{ab}(0, 0)\mathbf{nC}^{ct}(0) + \mathbf{C}^0\mathbf{nC}^{abct}(0, 0, 0) \end{aligned}$$

De posse das matrizes densidade, as (hiper)polarizabilidades podem ser calculadas na aproximação de dipolo elétrico, através das matrizes de dipolo definidas abaixo,

$$\mathbf{H}_{st}^a = -(\chi_s(1)|e \cdot \mathbf{a}_1|\chi_t(1)) \quad (2.34)$$

onde  $\mathbf{a}=(x, y, z)$ .

Na aproximação de dipolo elétrico, o dipolo magnético e os termos de ordem mais alta não são considerados nesta metodologia. Como a energia  $E(\mathbf{E})$  de um sistema molecular perturbado por um campo elétrico externo  $\mathbf{E}$  pode ser escrito como,

$$E(\mathbf{E}) = E^0 - \mu_a E^a - (2!)^{-1} \alpha_{ab} E^a E^b - (3!)^{-1} \beta_{abc} E^a E^b E^c - (4!)^{-1} \gamma_{abcd} E^a E^b E^c E^d + \dots \quad (2.35)$$

onde a soma sobre os índices repetidos é implícita, e os índices  $a, b, c, d, \dots = x, y, z$ .  $\mu_a$  é o componente  $a$  do momento de dipolo na ausência do campo, enquanto  $\alpha_{ab}$ ,  $\beta_{abc}$ ,  $\gamma_{abcd}$  representam os tensores respectivamente da polarizabilidade, primeira e segunda hiperpolarizabilidades.

Um componente do momento de dipolo total é obtido da primeira derivada  $(\delta E(\mathbf{E})/\delta E^a)$ , portanto

$$p^a = -\mu_a - \alpha_{ab} E^b - (2!)^{-1} \beta_{abc} E^b E^c - (3!)^{-1} \gamma_{abcd} E^b E^c E^d - \dots \quad (2.36)$$

Da mecânica quântica, temos que o componente do momento de dipolo total,  $p^a$  é definido como

$$p^a = \langle \Psi | H^a | \Psi \rangle \quad (2.37)$$

$$\text{onde } H^a = \frac{\partial H}{\partial E^a} \quad \text{e} \quad H = H^0 + H' \quad (2.38)$$

nesta equação,  $H^0$  e  $H'$  são os definidos nas equações 2.2 e 2.4.

Usando as equações 2.2 e 2.4 na equação 2.37 e 2.38, temos que

$$H^a = -\sum_i^N (e.a_j) \quad (2.39)$$

Substituindo a equação acima na equação do componente do momento de dipolo, e escrevendo a função de onda molecular em termos dos coeficientes dos orbitais moleculares e matrizes das funções de base na equação 2.10, resulta

$$p^a = Tr[H^a D] \quad (2.40)$$

onde  $TrA = \sum_i A_{ii}$

e  $H^a$  é a matriz momento de dipolo, definida sobre as funções de base ( $\chi$ ) como,

$$H_{st}^a(1) = -(\chi_s(1)|e.a_1|\chi_t(1)) \quad (2.41)$$

Substituindo a equação 2.17d na equação 2.40, temos que

$$p^a = Tr[H^a D^0] + Tr[H^a D^b]E^b + (2!)^{-1} Tr[H^a D^{bc}]E^b E^c + (3!)^{-1} Tr[H^a D^{bcd}]E^b E^c E^d + \dots \quad (2.42)$$

Por comparação da equação acima com a equação 2.36, obtemos as expressões para a polarizabilidade e hiperpolarizabilidades para os fenômenos não lineares correspondentes,

$$\begin{aligned}\mu_a &= -\text{Tr}\left[H^a D^0\right] \\ \alpha_{ab} &= -\text{Tr}\left[H^a D^b\right] \\ \beta_{abc} &= -\text{Tr}\left[H^a D^{bc}\right] \\ \gamma_{abcd} &= -\text{Tr}\left[H^a D^{bcd}\right]\end{aligned}\tag{2.43}$$

Assim, para a primeira hiperpolarizabilidade estática, temos que

$$\beta_{abc}(0;0,0) = -\text{Tr}[H^a D^{bc}(0,0)]\tag{2.44}$$

e para a geração de segundo harmônico (SHG),

$$\beta_{abc}(\mp 2\omega; \pm\omega, \pm\omega) = -\text{Tr}[H^a D^{bc}(\pm\omega, \pm\omega)]\tag{2.45}$$

Em relação à segunda hiperpolarizabilidade estática, segue que

$$\gamma_{abcd}(0;0,0,0) = -\text{Tr}[H^a D^{bcd}(0,0,0)]\tag{2.46}$$

enquanto para o caso dinâmico, relativo à geração de segundo harmônico induzido pelo campo elétrico DC (EFISHG), temos que

$$\gamma_{abcd}(\mp 2\omega; 0, \pm\omega, \pm\omega) = -\text{Tr}[H^a D^{bcd}(0, \pm\omega, \pm\omega)] \quad (2.47)$$

e para a geração de terceiro harmônico (THG),

$$\gamma_{abcd}(\mp 3\omega; \pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) = -\text{Tr}[H^a D^{bcd}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega)] \quad (2.48)$$

Esta metodologia foi utilizada para o cálculo de hiperpolarizabilidades,  $\beta$  e  $\gamma$ , para todos os sistemas orgânicos investigados neste trabalho. Esta formulação, implementada no programa MOPAC 93.00, é resolvida de modo iterativo até atingir a autoconsistência. No capítulo seguinte, efetuamos uma avaliação desta metodologia em relação às hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ , considerando derivados de polienos citados na literatura e caracterizados experimentalmente. Os resultados mostram que esta metodologia é adequada para a modelagem e seleção de moléculas orgânicas apresentando coeficientes não lineares elevados.

## 2.2 – Referências

- [1] S.P. Karna, M. Dupuis, J. Comp. Chem. **12**(4), 487(1991).

- [2] H. Sekino, R.J. Bartlett, J. Chem. Phys. **85**, 976(1986).
- [3] J.J.P. Stewart, MOPAC 93.00 Manual, Fujitsu, Tokyo, 1993.
- [4] M.J.S Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart. J. Am. Chem. Soc. **107**, 3902(1985).

## CAPÍTULO 3

### HIPERPOLARIZABILIDADES DE DERIVADOS POLIÊNICOS

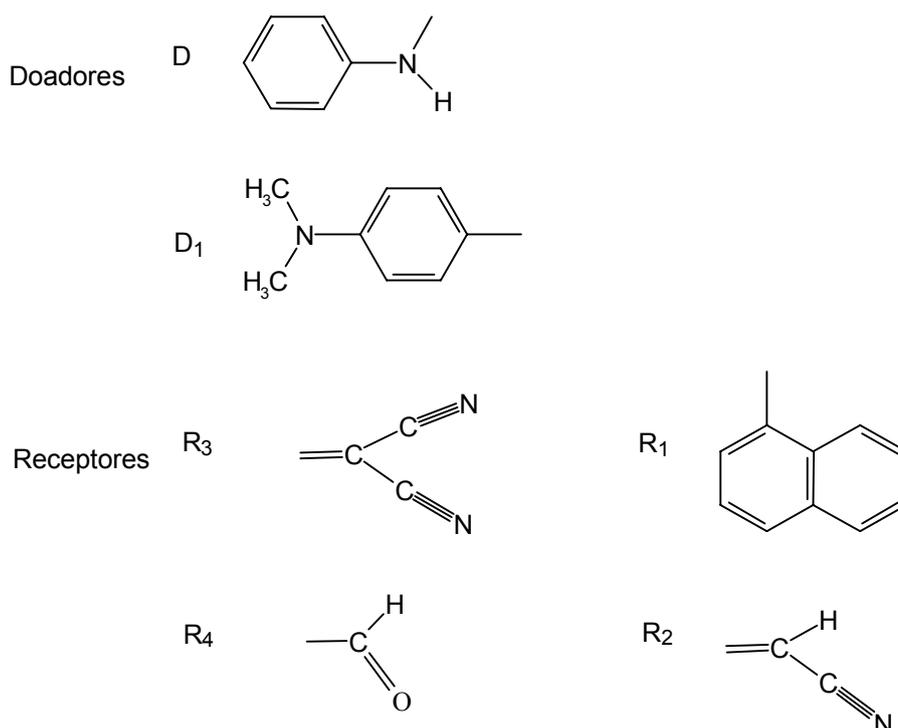
Modelamos séries de moléculas orgânicas dissubstituídas (*D-R*, *D-D*, *R-R*) com pontes poliênicas, que apresentam potencial uso no campo da óptica não linear. O grupo doador de elétron, contendo o heteroátomo *N*, foi ligado à cadeia poliênica através do nitrogênio, em contraste com os sistemas estudados na literatura apresentando os grupos dimetilaminilina e fenilamina [1-8], nos quais a conexão é realizada através do sítio de ligação no anel aromático.

Investigamos a força de pares *D/R* (Figura 3.1), onde combinamos entre si os doadores, grupos dimetilaminilina e fenilamina, e como receptores os grupos dicianometileno e a formila. Os resultados obtidos são promissores para o par *D/R* fenilamina/dicianometileno de acordo com a metodologia AM1/TDHF [9-11]. A introdução do doador com o heteroátomo *N* contendo o par isolado, conectado ao final do sistema  $\pi$ -eletrônico da ponte, contribuiu para este desempenho diferenciado. A razão da escolha deste doador, com o sítio de ligação não usual no *N*, deve-se a um estudo teórico de transferência de elétron em sistemas orgânicos doador-receptor com pontes saturadas contendo este grupo doador e considerando a presença de solvente. Esta investigação demonstrou que o heteroátomo participa da transferência de carga da região do sítio doador para a região do sítio receptor [12].

A magnitude da hiperpolarizabilidade  $\gamma$  dependente da frequência, além da estática, foi calculada através da metodologia TDHF [9-10] e usando o hamiltoniano AM1 [11]. Considerações sobre a  $\beta$  também foram realizadas. Os cálculos para todas as séries de moléculas investigadas foram realizados em uma estação de trabalho IBM Risc6000, utilizando o programa MOPAC 93.00 [13]. Avaliamos a metodologia TDHF [9-10] em relação à  $\beta$  e  $\gamma$ , por considerar séries de derivados poliênicos do tipo *D-R*, *D-D*, e *R-R*, caracterizados experimentalmente na literatura [2]. Na síntese destas séries, grupos metilas foram introduzidos na ponte conjugada para aumentar a estabilidade e solubilidade das moléculas. Os resultados obtidos são satisfatórios e demonstram que a metodologia semi-empírica pode ser utilizada para sistemas grandes, como os selecionados para esta investigação. Evitando assim, o uso de uma maior demanda computacional, como ocorre através de técnicas *ab initio* e DFT, para a modelagem e posterior seleção de moléculas orgânicas apresentando propriedades ópticas não lineares otimizadas.

A análise do papel do heteroátomo *N* com um par de elétrons isolado no grupo fenilamina, foi realizada considerando-se uma série de moléculas com diferentes pares *D/R*. A ponte, neste caso, contém quatro ligações duplas alternadas. Uma vez selecionado o par *D/R* mais eficiente (fenilamina/dicianometileno) entre os grupos investigados, resolvemos estudar o efeito da extensão da conjugação da ponte na magnitude das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ . Desse modo, modelamos séries do tipo *D-R*, *D-D* e *R-R*, usando o doador fenilamina (*D*) com o sítio de ligação não usual através do nitrogênio. Introduzimos os seguintes grupos receptores: 1-naftila ( $R_1$ ) e cianometileno ( $R_2$ ), além do grupo muito forte dicianometileno ( $R_3$ ). Assim, investigamos sistemas *D-R* estendidos

contendo até oito ligações duplas alternadas na ponte, e para as séries simétricas, a ponte foi aumentada até apresentar sete ligações duplas conjugadas na ponte.



**Figura 3.1.** Estrutura química dos grupos doadores (*D*) e receptores (*R*). *D* é a fenilamina, *D*<sub>1</sub> é a dimetilaniлина, *R*<sub>1</sub> é o 1-naftila, *R*<sub>2</sub> é o cianometileno, *R*<sub>3</sub> é o dicianometileno e *R*<sub>4</sub> é a formila.

Trabalhos recentes envolvendo moléculas orgânicas do tipo polienos e carotenóides, investigam quais os grupos funcionais que aumentam os coeficientes ópticos não lineares [2,4,14-17], além de considerarem as propriedades do material relativas à transparência, estabilidade, e processabilidade.

Verificamos um pronunciado aumento de  $\gamma$  quando estendemos as moléculas em todas as séries. Os sistemas mais longos das séries *D-R* (e *D-D*) são promissores, e apresentam as magnitudes de  $\gamma$  mais elevadas. Em relação à hiperpolarizabilidade  $\beta$ , as moléculas mais estendidas da série assimétrica têm os maiores valores desse coeficiente não linear. Estes resultados serão apresentados a seguir, juntamente com as discussões, e indicam o potencial uso destas moléculas orgânicas no campo da opto-eletrônica e fotônica.

### **3.1 – Resultados e Discussões**

#### **3.1.1 – Avaliação da Metodologia**

A técnica Hartree-Fock dependente do tempo (TDHF) tem sido utilizada através de métodos semi-empíricos [7,8] e *ab initio* [18,19], para cálculos das magnitudes das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  de moléculas orgânicas e oligômeros. Esta formulação no caso estático recai nas equações CPHF (Coupled Perturbed Hartree-Fock), sendo usualmente utilizada na literatura [3,4,20-21].

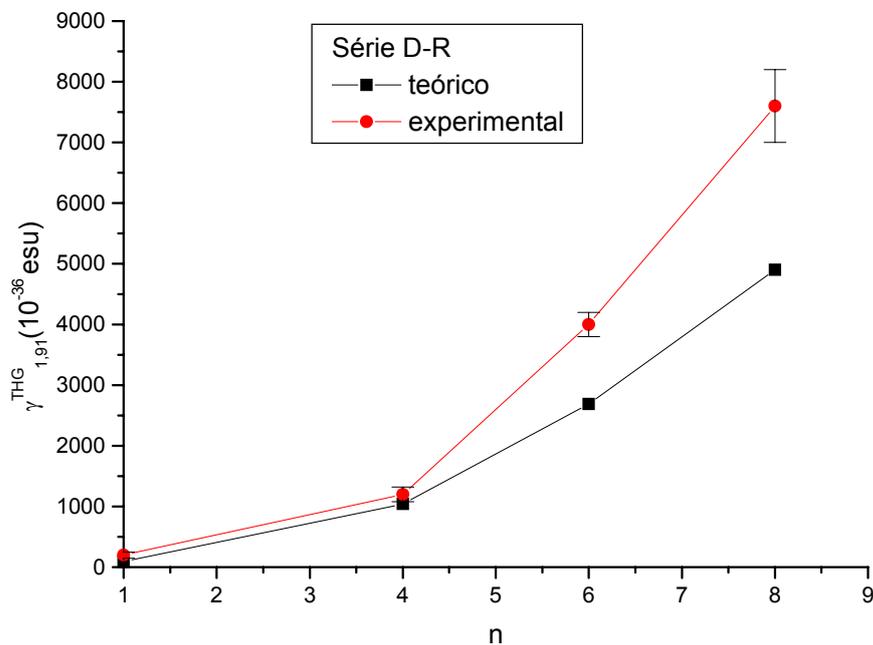
Como não encontramos na literatura uma avaliação desta metodologia para sistemas do tipo investigado no presente trabalho, estudamos séries de derivados polênicos dissustituídos da literatura, uma vez que estas moléculas são caracterizadas experimentalmente [2]. Os resultados obtidos são satisfatórios e serão apresentados a seguir. Deste modo, pudemos avaliar a metodologia utilizada, e assim ratificar o desempenho promissor de sistemas estudados nesta tese, apresentando elevadas magnitudes das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ .

**Tabela 3.1.** Valores calculados de  $\gamma_{1,91}^{\text{THG}}$  para a série *D-R*.

<i>n</i>	$\gamma^{\text{THG}}$ ( $10^{-36}$ esu)	$\gamma_{\text{exp}}^{\text{THG}}$ ( $10^{-36}$ esu)
1	90	200±50
4	1042	1200±120
6	2691	4000±200
8	4900	7600±600

*n* é o número de ligações duplas na ponte,  $\gamma_{1,91}^{\text{THG}}$  e  $\gamma_{\text{exp}}^{\text{THG}}$  são os valores teórico e experimental [2a] a 1,91  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Uma avaliação desta metodologia foi realizada em relação à hiperpolarizabilidade  $\beta$  através do estudo de moléculas orgânicas de tamanho moderado, sintetizadas e caracterizadas experimentalmente [7]. Os resultados demonstram que a diferença entre o valor teórico e correspondente valor experimental, aumenta quanto maior for o valor experimental da magnitude da primeira hiperpolarizabilidade. Recentemente, o mesmo grupo investigou moléculas contendo pontes mesoiônicas, que foram caracterizadas experimentalmente [8], e concluiu que para a  $\gamma$  há uma discrepância de cerca de duas ordens de magnitude para esta classe de substâncias.



**Figura 3.2.** Comportamento de  $\gamma^{THG}$  a  $1,91 \mu\text{m}$  versus  $n$  para a série  $D-R$ .

Na tabela 3.1 apresentamos os valores calculados e os respectivos valores experimentais [2a] para a série  $D-R$ , apresentando o número ( $n$ ) de duplas ligações na ponte igual a 1, 4, 6 e 8, referentes à geração de terceiro harmônico (THG) a  $1,91 \mu\text{m}$ . O comportamento observado de  $\gamma$  é ilustrado na Figura 3.2. Nas demais séries estudadas,  $D-D$  e  $R-R$ , Puccetti *et al.* [2a] utilizou como sítios  $D$  e  $R$ , a dimetilamina e a formila, respectivamente.

Para a série  $R-R$ , os valores calculados e experimentais [2a] são listados na tabela 3.2. A técnica experimental utilizada foi a de geração de segundo harmônico

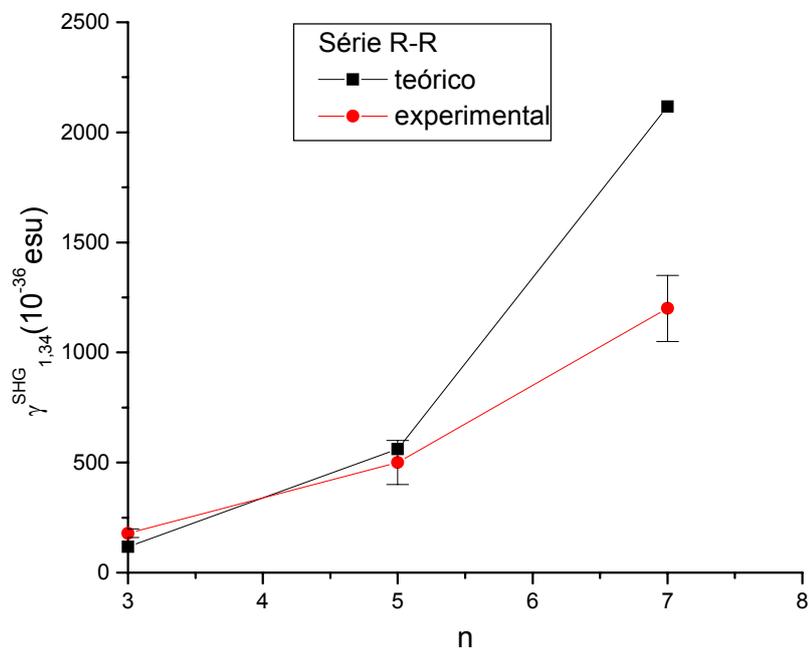
induzida pelo campo elétrico (EFISH) a 1,34  $\mu\text{m}$ . Apresentamos na Figura 3.3, o comportamento da resposta não linear  $\gamma$  em relação ao aumento do número de duplas conjugadas na cadeia. A molécula desta série que apresenta uma ligação tripla ( $n=5'$ ) no centro da ponte, não foi considerada no gráfico (Figura 3.3).

Em seguida, apresentamos na tabela 3.3, os valores teóricos e experimentais [2a] de  $\gamma$  (EFISH) a 1,34  $\mu\text{m}$  para a série *D-D*, e exibimos o comportamento desta resposta não linear quando o sistema é estendido (Figura 3.4).

**Tabela 3.2.** Valores calculados de  $\gamma_{1,34}^{\text{SHG}}$  para a série *R-R*.

$n$	$\gamma^{\text{SHG}}$ ( $10^{-36}$ esu)	$\gamma_{\text{exp}}^{\text{SHG}}$ ( $10^{-36}$ esu)
3	117	170 $\pm$ 20
5	560	500 $\pm$ 100
5'	386	290 $\pm$ 30
7	2117	1200 $\pm$ 150

$n$  é o número de ligações duplas na ponte,  $\gamma^{\text{SHG}}$  e  $\gamma_{\text{exp}}^{\text{SHG}}$  são os valores teórico e experimental [2a] a 1,34  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

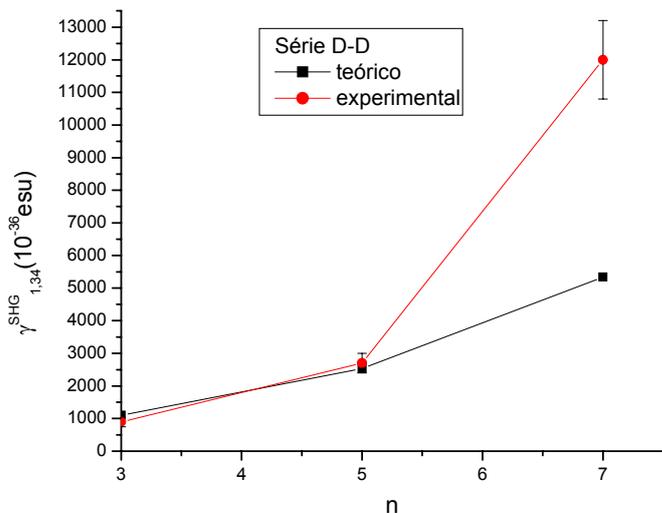


**Figura 3.3.** Comportamento de  $\gamma^{SHG}$  a  $1,34 \mu\text{m}$  versus  $n$  para a série *R-R*.

**Tabela 3.3.** Valores calculados de  $\gamma_{1,34}^{SHG}$  para a série *D-D*.

$n$	$\gamma^{SHG}$ ( $10^{-36}$ esu)	$\gamma_{\text{exp}}^{SHG}$ ( $10^{-36}$ esu)
3	1104	$900 \pm 150$
5	2528	$2700 \pm 300$
7	5344	$12000 \pm 1200$

$n$  é o número de ligações duplas na ponte,  $\gamma_{1,34}^{SHG}$  e  $\gamma_{\text{exp}}^{SHG}$  são os valores teórico e experimental[2a] a  $1,34 \mu\text{m}$ , respectivamente.



**Figura 3.4** Comportamento de  $\gamma^{SHG}$  a 1,34  $\mu\text{m}$  versus  $n$  para a série  $D-D$ .

Pelo exposto acima, verificamos que para as séries  $D-R$ ,  $D-D$ , e  $R-R$ , a metodologia reproduz satisfatoriamente a resposta não linear  $\gamma$  para as moléculas em estudo contendo pontes de tamanho moderado. Todavia, para os sistemas com um maior número de duplas conjugadas na ponte, o desvio é relevante. Contribui significativamente para esta diferença, o uso de conjunto de base mínima e a não inclusão de correlação eletrônica na metodologia semi-empírica AM1/TDHF.

Para fins de comparação do valor calculado com o valor medido, deve ser enfatizado que a metodologia aplicada não considera o efeito do solvente. Ademais, é importante ressaltar que o valor experimental da hiperpolarizabilidade  $\gamma$  para os sistemas mais longos provavelmente está magnificado por ressonância [2a].

Assim, o balanço final dos diversos componentes tensoriais da segunda hiperpolarizabilidade, calculado através da metodologia AM1/TDHF para as séries investigadas, resulta em valores satisfatórios de  $\gamma$  para todas as séries, exceto para os sistemas mais longos.

Para avaliar a metodologia em relação à primeira hiperpolarizabilidade, estudamos séries de polienos  $D/R$  que são completamente caracterizadas experimentalmente [2b,2c]. Duas destas séries, denominadas de série I e série II, foram investigadas por Blanchard-Desce e colaboradores [2b]. Na primeira série usaram como doador, o grupo dimetilamina e como receptor o grupo dicianometileno, enquanto na segunda série o par selecionado foi o muito forte doador *julolidine* e o receptor dicianometileno. Barzoukas *et al.* [2c] estudaram uma série onde o  $D$  e  $R$  são respectivamente, o benzoditíia e a formila. Nas tabelas 3.4 e 3.5, apresentamos os valores teóricos estáticos de  $\beta$ , e para completar a informação sobre estes sistemas, relatamos também o valor teórico da hiperpolarizabilidade  $\gamma$  estática. Também são apresentados, os valores calculados do momento de dipolo no estado fundamental, e quando disponíveis são citados os valores experimentais para estes parâmetros.

A partir da comparação dos valores teóricos de  $\beta$  estática com os respectivos valores experimentais, concluímos que a metodologia pode ser usada para prever tendências dentro de séries quimicamente relacionadas. Observa-se, como no caso da hiperpolarizabilidade  $\gamma$ , uma maior divergência entre o valor teórico e o experimental para as moléculas apresentando cadeias conjugadas mais longas.

**Tabela 3.4.** Hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  estáticas, e o momento de dipolo no estado fundamental ( $\mu$ ) calculados para os compostos das séries I e II [2b] investigadas.

<b>sistema (série-<math>n</math>)</b>	$\beta_0(10^{-30}$ esu)	$\beta_{0(\text{exp})}(10^{-30}$ esu)	$\gamma_0(10^{-36}$ esu)	$\mu$ (D)	$\mu_{\text{exp}}$ (D)
<b>D-B-R(I-1)</b>	23	35	59	6,6	8,7
<b>D-B-R(I-2)</b>	42	73	170	6,7	8,7
<b>D-B-R(I-5)</b>	82	331	713	6,8	9,6
<b>D-B-R(I-7)</b>	134	601	1581	7,6	10,2
<b>D-B-R(I-9)</b>	128	830	2211	7,0	10,2
<b>D-B-R(II-1)</b>	9	35	29	6,1	9,6
<b>D-B-R(II-2)</b>	11	97	42	5,5	9,9
<b>D-B-R(II-5)</b>	65	444	576	7,5	10,6
<b>D-B-R(II-7)</b>	111	779	1358	8,1	10,5
<b>D-B-R(II-9)</b>	116	835	2053	7,7	9,9

$n$  é o número de duplas ligações na ponte,  $\beta_0(\gamma_0)$  é o valor estático,  $\beta_{0(\text{exp})}$  é o valor estático experimental,  $\mu$  é o valor teórico,  $\mu_{\text{exp}}$  é o valor experimental, D é Debye. Na série I,  $D$  é dimetilamina e  $R$  é dicianometileno, na série II o  $D$  é *julolidine* e  $R$  é dicianometileno.

**Tabela 3.5.** Hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  estáticas, e o momento de dipolo no estado fundamental ( $\mu$ ) calculados para a série de *Barzoukas et al.* [2c].

<b>sistema (<math>n</math>)</b>	$\beta_0(10^{-30}$ esu)	$\mu \beta_{0(\text{exp})}$	$\mu$ (D)	$\beta_{0(\text{exp})}(10^{-30}$ esu)	$\gamma_0(10^{-36}$ esu)
<b>D-B-R (1)</b>	3	20	4,9		26
<b>D-B-R (4)</b>	58	570	5,0	90	500
<b>D-B-R (6)</b>	72	1000	5,3	160	881
<b>D-B-R (8)</b>	98	2800	5,0	394	2061

$n$  é o número de duplas ligações na ponte,  $\beta_0(\gamma_0)$  é o valor estático,  $\mu \beta_{0(\text{exp})}$  é o valor estático experimental [2c],  $\mu$  é o valor teórico,  $\beta_{0(\text{exp})}$  é o valor experimental obtido pelo modelo de dois níveis e usando um valor teórico de  $\mu$  da literatura[2c], D é Debye,  $D$  é benzoditita e  $R$  é formila.

### 3.1.2 - Seleção do Par *D-R* mais Efetivo: Papel do Heteroátomo

Modelamos inicialmente, derivados poliênicos *D-R* com pontes contendo uma e três ligações duplas alternadas. Os grupos receptores selecionados são o 1-naftila ( $R_1$ ), o cianometileno ( $R_2$ ), e o dicianometileno ( $R_3$ ), e como doadores, a fenilamina ( $D$ ) com o sítio de ligação no heteroátomo  $N$  e a dimetilamina ( $D_1$ ) (Figura 3.1).

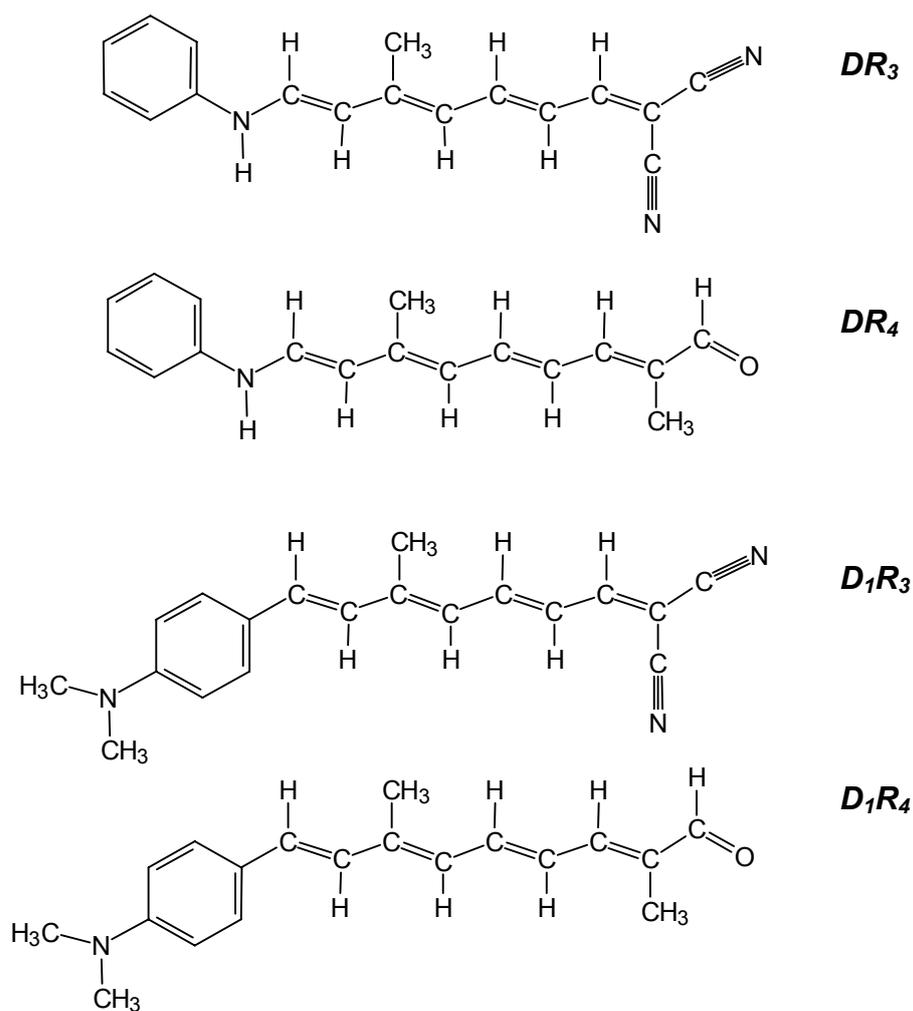
Para os sistemas com uma ligação dupla na ponte, os valores da  $\gamma$  a  $1,34 \mu\text{m}$  são:  $546 \cdot 10^{-36}$  esu,  $66 \cdot 10^{-36}$  esu, e  $81 \cdot 10^{-36}$  esu para os sistemas contendo os pares  $DR_1$ ,  $DR_2$ , e  $DR_3$ , respectivamente. Enquanto que para os sistemas com a ponte contendo três ligações alternadas, apresentando os pares  $DR_1$  e  $DR_2$ , obtemos os seguintes valores numéricos:  $3364 \cdot 10^{-36}$  esu e  $2942 \cdot 10^{-36}$  esu, respectivamente. Para o sistema com o receptor  $R_3$ , não se obteve o valor  $\gamma$  a  $1,34 \mu\text{m}$ , pois ocorreu um problema numérico no cálculo deste sistema. As valências dos átomos de carbono situados nas extremidades da ponte são completadas com um grupo metila, no caso dos receptores  $R_1$  e  $R_4$ . Em todas as moléculas é adicionada uma segunda metila na região próxima ao doador, que está *trans* em relação à primeira, para o preenchimento dos requisitos de valência do átomo de carbono nesta extremidade da cadeia.

Para as moléculas *D/R* com uma única ligação dupla na ponte, apresentando propriedades ópticas não lineares, a literatura relata como tendo um comportamento anômalo em relação aos sistemas mais estendidos, em decorrência da forte interação entre os sítios  $D$  e  $R$  à curta distância [2a]. Portanto, quando se analisa o comportamento de moléculas quimicamente relacionadas em uma série, não se considera este sistema.

Ao verificarmos que os compostos *D-R* apresentando três ligações alternadas na ponte apresentam magnitudes significativas de  $\gamma$ , estendemos o sistema  $\pi$ -polarizável da ponte para verificar a influência do tamanho da ponte conjugada na magnitude das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ . Em adição, efetuamos uma análise mais detalhada da força de distintos pares *D/R* e do papel do heteroátomo no grupo doador, visando selecionar o par *D/R* mais eficiente. Os grupos doadores dimetilnilina (*D*<sub>1</sub>) e fenilamina (*D*), juntamente com os receptores dicianometileno (*R*<sub>3</sub>) e formila (*R*<sub>4</sub>), que são usados tradicionalmente na literatura [1,2,19], foram investigados. Combinando estes grupos (Figura 3.1), resultou em quatro pares *D/R*, os quais foram conectados a uma ponte contendo quatro ligações duplas alternadas. Esses sistemas modelados constituem a série 1, e são apresentadas na Figura 3.5.

Para simplificar a nomenclatura, utilizamos o seguinte esquema em cada série estudada:

- *D-R* refere-se aos sistemas do tipo doador-receptor;  
*D-D* representa os sistemas do tipo doador-doador;  
*R-R* indica os sistemas do tipo receptor-receptor;
- os algarismos 3, 4, 5, 6, 7, e 8 entre parênteses, representam o número de ligações duplas (*n*) na ponte, isto é, na cadeia conjugada;
- *D* e *D*<sub>1</sub> são os grupos doadores fenilamina e dimetilnilina, respectivamente, apresentando o sítio de ligação no heteroátomo *N* e na fenila;
- *R*<sub>1</sub>, *R*<sub>2</sub>, *R*<sub>3</sub>, e *R*<sub>4</sub>, são indicativos do tipo de grupo receptor, onde



**Figura 3.5.** Moléculas *D-R* da série 1 investigada.

*R*<sub>1</sub> é o grupo 1-naftila;

*R*<sub>2</sub> é um grupo no qual uma nitrila substitui um átomo de hidrogênio no final da cadeia insaturada;

$R_3$  indica que dois grupos nitrilas substituem respectivamente os dois átomos de hidrogênio no final da cadeia conjugada;

$R_4$  é o grupo formila.

Analisando o papel do heteroátomo  $N$  do doador da série 1, verificamos que o sistema com a maior resposta não linear  $\gamma$  é o que apresenta o  $N$  ligado ao final da cadeia conjugada, e cujo receptor é o dicianometileno (tabela 3.1).

Os sistemas  $DR_3$  e  $DR_4$ , apresentando o doador que possui o heteroátomo  $N$  com um par de elétrons isolado, e conectado à extremidade da cadeia conjugada, caracterizam-se por possuir o Homo com contribuição majoritária do heteroátomo e da ponte. Enquanto que na condição contrária, na ausência do heteroátomo no final da cadeia, como ocorre para os sistemas  $D_1R_3$  e  $D_1R_4$ , o heteroátomo e a ponte, como também a fenila, contribuem significativamente para o Homo.

Através da análise populacional de Mulliken [22] verificamos que os sistemas  $DR_3$  e  $DR_4$  apresentam um valor de carga maior no heteroátomo  $N$ , cujos valores são apresentados na tabela 3.6.

O orbital molecular Lumo é localizado na ponte e no sítio receptor para ambas as formas de ligação do  $N$  da fenilamina em relação à estrutura poliênica. As cargas nos heteroátomos ( $O$  no  $R_4$  e  $N$  no  $R_3$ ) dos sítios receptores de elétron,  $R_3$  e  $R_4$ , os quais são considerados respectivamente muito forte e fraco, não variam significativamente se trocarmos o grupo doador fenilamina pela dimetilanilina.

Pelas diferentes forças de pares  $D/R$  estudadas, para a mesma extensão de conjugação da ponte, o par de sítios dicianometileno e a fenilamina com o heteroátomo ligado diretamente ao sistema  $\pi$ , conduziu a uma maior polarização da

molécula. O menor valor do *gap* de energia do Homo-Lumo está associado a este sistema, como também o maior valor do momento de dipolo no estado fundamental.

**Tabela 3.6.** Propriedades calculadas para a série 1.

<b>sistema</b>	$\gamma_{1,91}$ ( $10^{-36}$ esu)	$\mu$ (D)	$\Delta_{H-L}$ (eV)	$q_N$ (ua)
<b><i>DR</i><sub>3</sub></b>	1594	8,1	6,70	-0,41
<b><i>DR</i><sub>4</sub></b>	964	5,6	6,98	-0,41
<b><i>D</i><sub>1</sub><b><i>R</i><sub>3</sub></b></b>	1336	7,3	6,71	-0,34
<b><i>D</i><sub>1</sub><b><i>R</i><sub>4</sub></b></b>	1042	5,9	6,91	-0,36

$\gamma_{1,91}$  é o valor teórico a 1,91  $\mu\text{m}$  (THG),  $\mu$  é o momento de dipolo no estado fundamental em Debye (D),  $\Delta_{H-L}$  é o *gap* de energia do Homo-Lumo em eletrônvolt (eV),  $q_N$  é a carga no *N* do grupo *D* em unidade atômica (ua).

Após concluirmos que o par mais eficiente entre os grupos investigados é o *D/R*<sub>3</sub>, estudamos a influência da presença do radical metila na estrutura química das moléculas da série 1. Assim, para os sistemas *DR*<sub>3</sub> e *D*<sub>1</sub>*R*<sub>3</sub>, adicionamos mais uma metila (trans) na segunda dupla próxima ao receptor. Os valores obtidos de  $\gamma$  são respectivamente  $1312 \cdot 10^{-36}$  esu e  $889 \cdot 10^{-36}$  esu. Podemos concluir que, quando o receptor é muito forte, o efeito da segunda metila na ponte contribui para reduzir a magnitude da  $\gamma$ . Esse efeito ocorre com o doador fenilamina ligado via heteroátomo *N*, ou no caso do doador ser a dimetilamina, apresentando o sítio de ligação no anel benzênico.

Para o grupo receptor muito fraco, a formila, a retirada da segunda metila que se conectava ao carbono na vizinhança do grupo receptor, para os sistemas  $DR_4$  e  $D_1R_4$ , contribui para que ocorra uma diminuição da polarização, quer o doador seja a fenilamina com o sítio de ligação não usual através do nitrogênio ou a dimetilamina. Estes resultados demonstram que a magnitude da segunda hiperpolarizabilidade é significativamente influenciada pela estereoeletrônica do sistema molecular.

### **3.1.3 – Estudo da Influência da Extensão da Ponte na Magnitude das Hiperpolarizabilidades**

Como os sistemas investigados não foram sintetizados, e em conseqüência, os coeficientes não lineares não foram determinados, estendemos os sistemas por considerar as pontes com estruturas químicas similares às estudadas por Puccetti *et al.* [2a], cujas moléculas de derivados poliênicos dissustituídos foram sintetizadas e caracterizadas experimentalmente. Para as séries assimétrica ( $D-R$ ) e simétrica ( $D-D$  e  $R-R$ ), grupos metilas foram ligados às cadeias poliênicas para aumentar a solubilidade destas moléculas. Deste modo, é possível inferir a respeito da potencialidade de uso dos sistemas modelados no campo da óptica não linear.

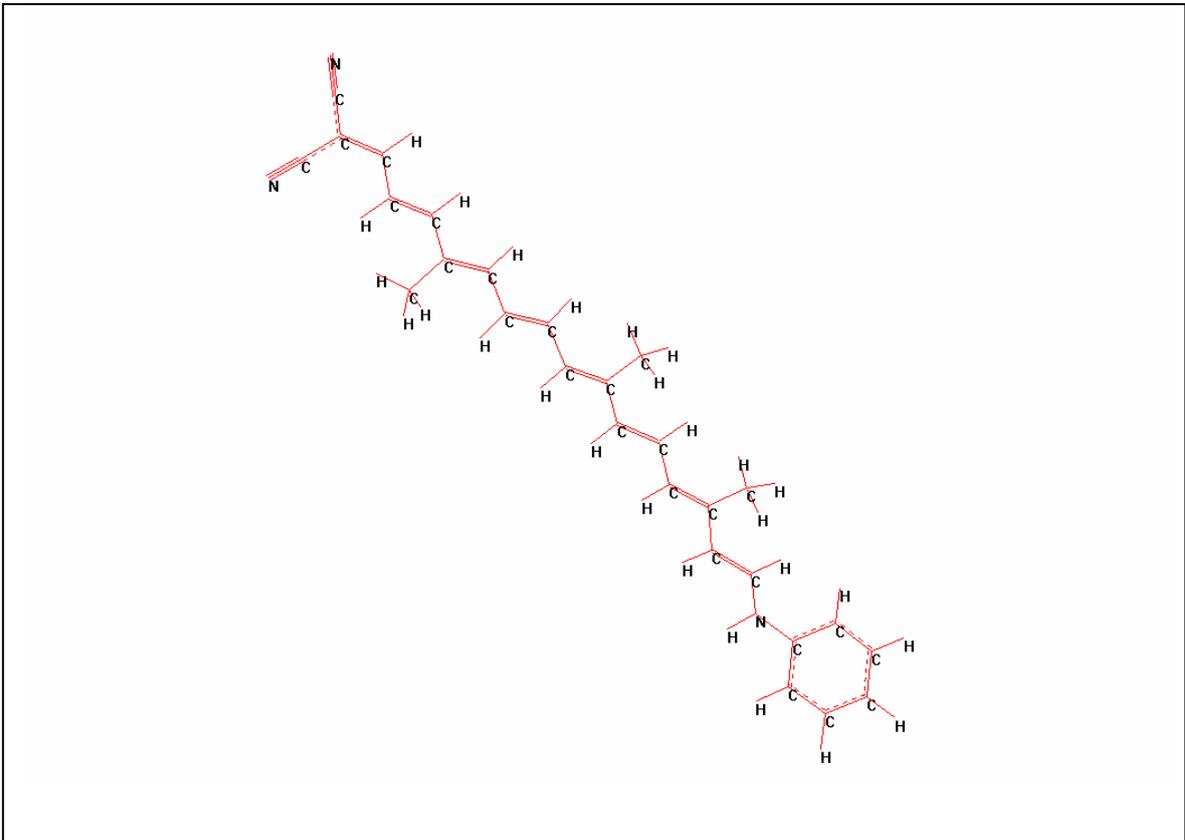
Puccetti *et al.* [2a] têm obtido valores experimentais da hiperpolarizabilidade  $\gamma$  que se encontram entre as maiores relatadas na literatura para esta classe de material não linear, cujas medidas foram realizadas a  $1,34 \mu\text{m}$  para a geração de

segundo harmônico (EFISH) e  $1,91 \mu\text{m}$  para a geração de terceiro harmônico (THG). Assim, realizamos os cálculos com dependência da frequência a  $1,34 \mu\text{m}$  e  $1,91 \mu\text{m}$  para os fenômenos de EFISH e THG, respectivamente, além da obtenção dos valores estáticos. Segundo Willetts *et al.* [23], conclusões sobre a potencialidade de uso de sistemas modelados podem ser obtidas através de comparação de valores estáticos pelo uso da mesma teoria.

Modelamos sistemas do tipo *D-R*, *D-D* e *R-R*, onde o doador é a fenilamina (*D*), o sítio citado acima que contribui para o melhor desempenho em relação à resposta não linear, e introduzimos os grupos funcionais receptores (Figura 3.1), o 1-naftila ( $R_1$ ) e o cianometileno ( $R_2$ ), além do muito forte dicianometileno ( $R_3$ ). Para a série *D-R*, construímos sistemas com o número de duplas ligações alternadas na ponte igual a 4, 6 e 8. Enquanto nas séries simétricas *D-D* e *R-R*, a ponte apresenta 3, 5 e 7 ligações duplas conjugadas.

A estrutura otimizada do sistema com a maior resposta não linear  $\gamma$  para cada série, isto é, dos sistemas *D-R* ( $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3$ ), *D-D* ( $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2$ ) e *R-R* ( $\text{C}_{38}\text{H}_{36}$ ) são apresentadas nas Figuras 3.6, 3.7 e 3.8.

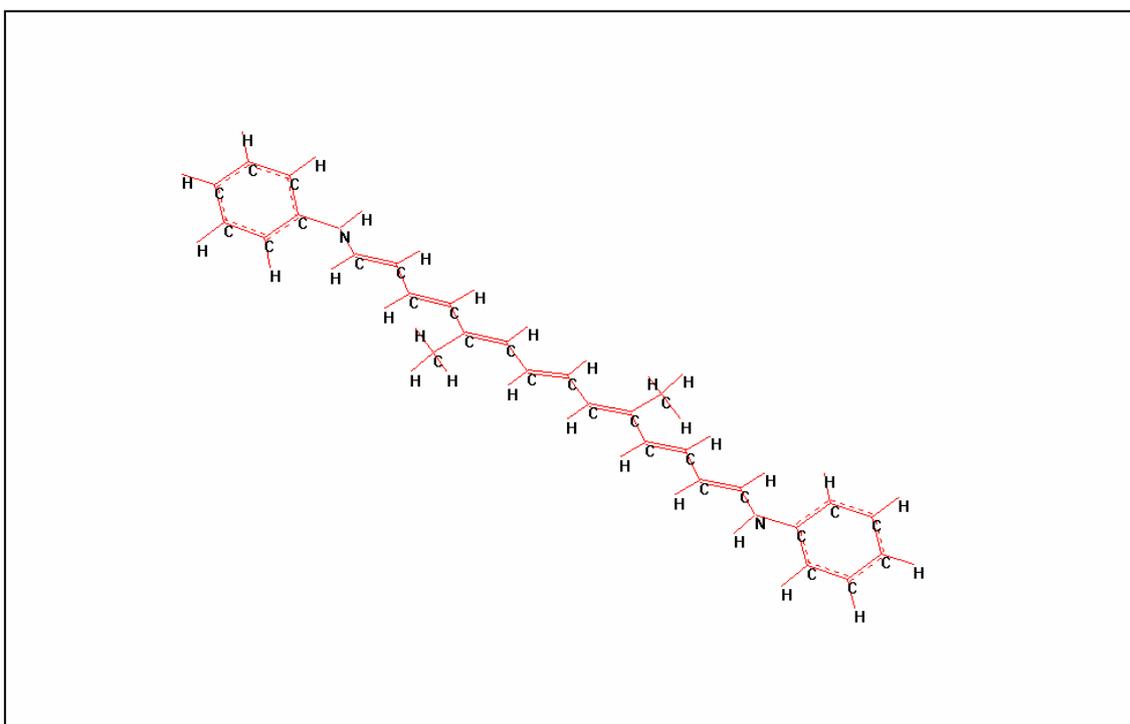
A seguir nas tabelas 3.7, 3.8 e 3.9, são relatados os valores calculados da segunda hiperpolarizabilidade estática e dependente da frequência, também são apresentadas as magnitudes do momento de dipolo no estado fundamental e do intervalo de energia do Homo-Lumo para cada série.



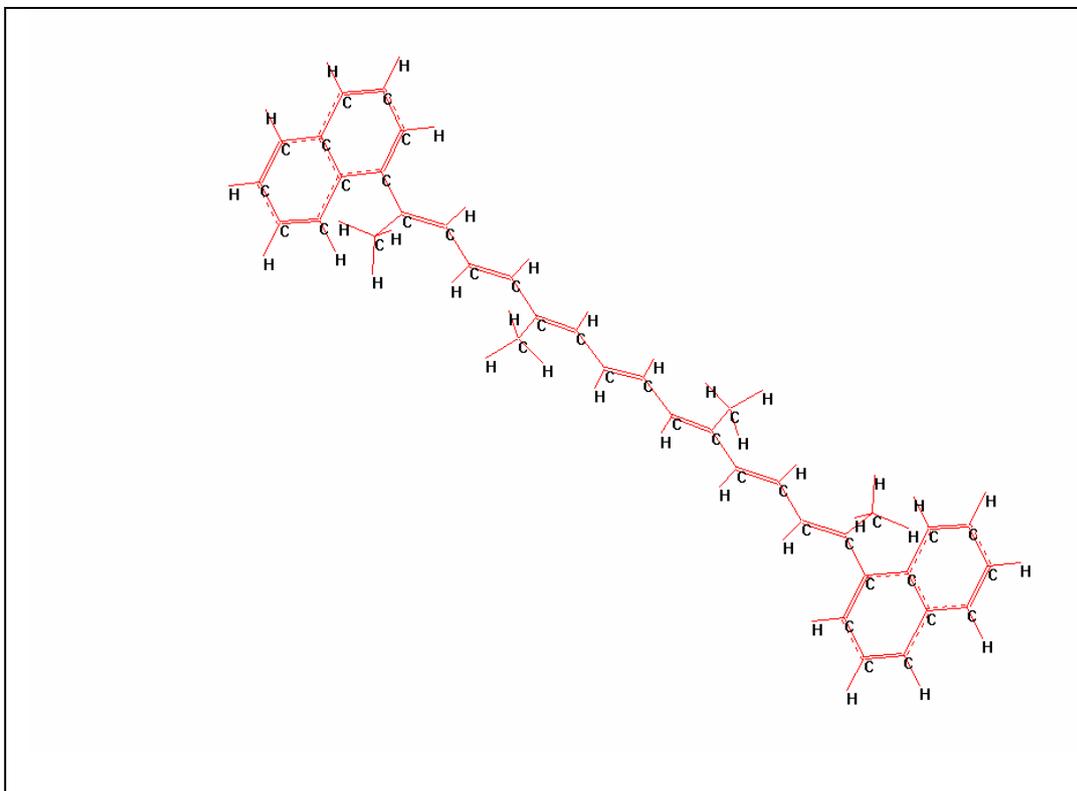
**Figura 3.6.** Estrutura otimizada para o sistema  $D-R_3(8)$ .

O cálculo do sistema  $D-R_3$  mais estendido a  $1,91 \mu\text{m}$  conduziu a um problema numérico, deste modo somente conseguimos obter a magnitude de  $\gamma$  a  $2,27 \mu\text{m}$ . Ademais, calculamos a primeira hiperpolarizabilidade, que ocorre em sistemas sem centro de simetria. Os valores estáticos obtidos são relevantes para os compostos apresentando as maiores extensões de conjugação e são relatados na tabela 3.7. O sistema mais longo,  $D-R_3(8)$ , tem uma magnitude da mesma ordem de grandeza que

a obtida via esta metodologia para uma molécula do tipo *D/R*, que apresenta um dos maiores valores de  $\beta$  medidos da literatura. Esta molécula contém um poderoso receptor associado a um doador aromático, que resulta numa  $\beta$  estática de  $1500 \cdot 10^{-30}$  esu [20]. O valor teórico AM1/TDHF calculado para essa molécula, que já foi sintetizada, é de  $172 \cdot 10^{-30}$  esu para o caso estático.



**Figura 3.7.** Estrutura otimizada para o sistema *D-D(7)*.



**Figura 3.8.** Estrutura otimizada para o sistema  $R_1-R_1(7)$ .

Em relação à avaliação da primeira hiperpolarizabilidade, a literatura relata que os valores experimentais devam ser superiores aos calculados através da metodologia AM1/TDHF. Por exemplo, as moléculas orgânicas apresentando elevados valores (estáticos) experimentais de  $\beta$ ,  $911 \cdot 10^{-30}$  esu e  $849 \cdot 10^{-30}$  esu, têm respectivamente os seguintes valores teóricos:  $152 \cdot 10^{-30}$  esu e  $173 \cdot 10^{-30}$  esu, obtidos através da metodologia AM1/TDHF [6]. Na presença de solvente, o valor da magnitude da primeira hiperpolarizabilidade teórica, pode ser aumentado ainda

mais, de modo que o sistema modelado  $D-R_3$  apresenta uma promissora perspectiva de aplicação. Ademais, aumentando-se o número de duplas ligações alternadas na ponte deve otimizar a hiperpolarizabilidade  $\beta$  [3], já que não ocorreu a saturação desta resposta não linear até o tamanho de ponte estudado.

**Tabela 3.7.** Propriedades calculadas para a série  $D-R$ .

<b>sistema</b>	$\gamma_{1,91} (10^{-36} \text{esu})$	$\gamma_{2,27} (10^{-36} \text{esu})$	$\gamma_0 (10^{-36} \text{esu})$	$\beta_0 (10^{-30} \text{esu})$	$\mu$ (D)	$\Delta_{\text{H-L}}$ (eV)
<b><math>D-R_1(4)</math></b>	1028	764	429	25	1,6	7,11
<b><math>D-R_2(4)</math></b>	922	675	367	45	5,7	7,01
<b><math>D-R_3(4)</math></b>	1594	1072	510	88	8,1	6,69
<b><math>D-R_1(6)</math></b>	3238	2240	1134	48	1,9	6,74
<b><math>D-R_2(6)</math></b>	2606	1807	910	80	6,1	6,68
<b><math>D-R_3(6)</math></b>	3641	2395	1113	122	7,9	6,45
<b><math>D-R_1(8)</math></b>	****	3848	1787	50	1,7	6,63
<b><math>D-R_2(8)</math></b>	****	3630	1712	100	5,9	6,49
<b><math>D-R_3(8)</math></b>	****	4860	2115	179	8,4	6,17

$\gamma_{1,91}$  ( $\gamma_{2,27}$ ) é o valor teórico (THG) a 1,91  $\mu\text{m}$  (2,27  $\mu\text{m}$ ),  $\gamma_0(\beta_0)$  é o valor estático,  $\mu$  é o valor do momento de dipolo no estado fundamental em Debye (D),  $\Delta_{\text{H-L}}$  é o *gap* de energia do Homo-Lumo em eletrônvolt (eV).

O comportamento da segunda hiperpolarizabilidade quando aumentamos a cadeia conjugada para as séries investigadas é apresentado nas Figuras 3.9 e 3.10. Verificamos um aumento significativo de  $\gamma$  quando estendemos as moléculas em todas as séries. Como até esta etapa da pesquisa não ocorreu a saturação da resposta não linear (Figuras 3.11 e 3.12), estes sistemas podem ser estendidos. O início da saturação tem sido previsto para derivados poliênicos na faixa de 120 ligações duplas [17].

**Tabela 3.8.** Propriedades calculadas para a série *D-D*.

<b>sistema</b>	$\gamma_{1,34}^{\text{SHG}} (10^{-36} \text{ esu})$	$\gamma_{2,27}^{\text{THG}} (10^{-36} \text{ esu})$	$\gamma_0 (10^{-36} \text{ esu})$	$\Delta_{\text{H-L}} (\text{eV})$
<b><i>D-D(3)</i></b>	707	535	307	7,25
<b><i>D-D(5)</i></b>	1292	942	508	6,97
<b><i>D-D(7)</i></b>	4879	3327	1602	6,68

$\gamma_{1,34}$  é o valor teórico (SHG) a 1,34  $\mu\text{m}$ ,  $\gamma_{2,27}$  é o valor teórico (THG) a 2,27  $\mu\text{m}$ ,  $\gamma_0$  é o valor estático,  $\Delta_{\text{H-L}}$  é o *gap* de energia do Homo-Lumo em eletrônvolt (eV).

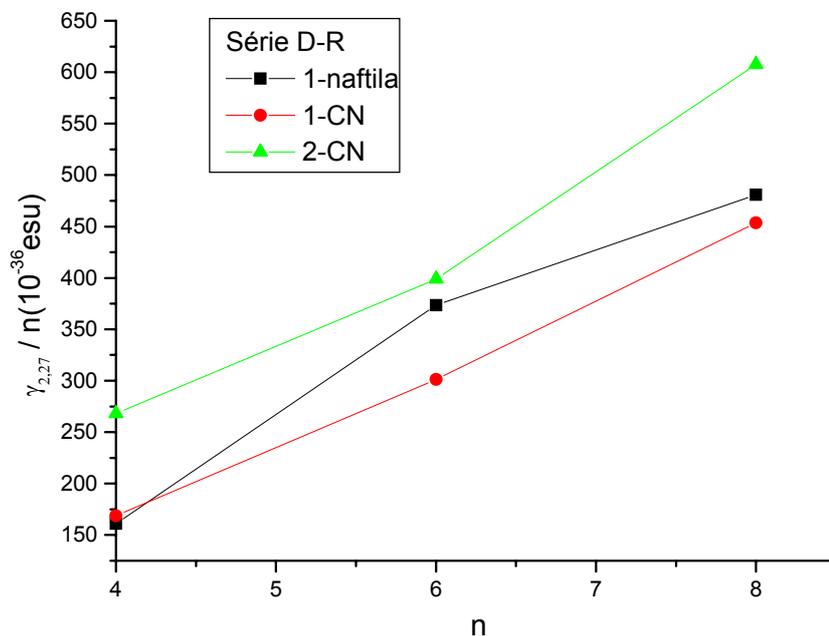
Para as séries modeladas, à medida que são estendidos os sistemas, diminui o intervalo de energia do Homo-Lumo. Os polienos completamente *trans*, longos e não funcionalizados, apresentam um *gap* de energia de 1,8 eV [24].

**Tabela 3.9.** Propriedades calculadas para a série *R-R*.

<b>sistema</b>	$\gamma_{1,34}^{\text{SHG}}$ ( $10^{-36}$ esu)	$\gamma_0$ ( $10^{-36}$ esu)	$\Delta_{\text{H-L}}$ (eV)
<b><i>R</i><sub>1</sub>-<i>R</i><sub>1</sub>(3)</b>	301	152	7,64
<b><i>R</i><sub>2</sub>-<i>R</i><sub>2</sub>(3)</b>	110	63	7,81
<b><i>R</i><sub>3</sub>-<i>R</i><sub>3</sub>(3)</b>	132	73	7,65
<b><i>R</i><sub>1</sub>-<i>R</i><sub>1</sub>(5)</b>	1710	698	6,97
<b><i>R</i><sub>2</sub>-<i>R</i><sub>2</sub>(5)</b>	580	274	7,20
<b><i>R</i><sub>3</sub>-<i>R</i><sub>3</sub>(5)</b>	654	287	7,19
<b><i>R</i><sub>1</sub>-<i>R</i><sub>1</sub>(7)</b>	2908	1001	6,87
<b><i>R</i><sub>2</sub>-<i>R</i><sub>2</sub>(7)</b>	2086	810	6,83
<b><i>R</i><sub>3</sub>-<i>R</i><sub>3</sub>(7)</b>	2869	1011	6,67

$\gamma_{1,34}$  é o valor teórico (SHG) a 1,34  $\mu\text{m}$ ,  $\gamma_0$  é o valor estático,  $\Delta_{\text{H-L}}$  é o *gap* de energia do Homo-Lumo em eletrônvolt(eV).

A literatura também relata que a introdução de pares *D/R* diminui o valor do *gap* de energia do Homo-Lumo, quando a ponte de derivados poliênicos é aumentada [4,5,19,24]. De modo que, os valores obtidos através da metodologia AM1/TDHF para o *gap* de energia do Homo-Lumo podem estar superestimados pelo uso da metodologia semi-empírica.



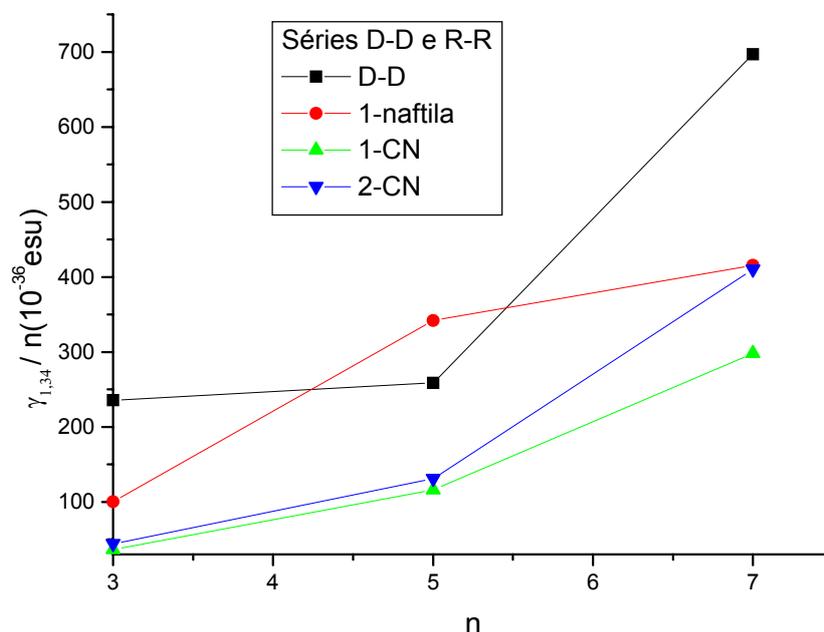
**Figura 3.9.** Comportamento de  $\gamma^{\text{THG}}$  com o aumento do número de ligações duplas conjugadas na ponte para a série *D-R*.

Para concluir acerca do sistema que apresenta o melhor desempenho entre as séries investigadas, se na série *D-R* ou *D-D*, realizamos o cálculo referente ao processo THG para a série *D-D* (tabela 3.8), e assim poderemos comparar com os valores da tabela 3.7. Como a série *D-D* tem uma dupla ligação a menos na ponte, para tirar a conclusão sobre o melhor desempenho dentre os sistemas estudados, devemos inspecionar os gráficos das Figuras 3.11 e 3.12. Nestas, apresentamos o crescimento da resposta não linear  $\gamma$  em relação ao seu valor estático, quando elevamos o número de duplas ligações na ponte para as séries *D-R* e *D-D*,

respectivamente. Claramente, temos que o melhor desempenho é apresentado pelo sistema  $DR_3(8)$ , ao qual está associado o menor valor do *gap* de energia do HOMO e o maior valor do momento de dipolo no estado fundamental em relação a todas as séries estudadas.

Considerando os grupos receptores investigados para a série  $D-R$ , a diss substituição no final da cadeia confere uma maior magnitude a  $\beta$  e  $\gamma$ , como observado para o composto  $DR_3(8)$ . Assim, o receptor dicianometileno mostra-se como um grupo eficiente para a otimização das respostas não lineares, em particular, associado com o sítio doador selecionado. Para a série assimétrica ( $D-R$ ), os grupos estudados são mais eficientes para gerar novos materiais apresentando propriedades ópticas não lineares, na seguinte seqüência em relação aos receptores:  $2CN > 1\text{-naftila} > CN$  onde o 2 refere-se à diss substituição no final da cadeia conjugada.

Demonstramos que a presença do heteroátomo  $N$  no sítio doador fenilamina contendo um par isolado, ligado no final da cadeia conjugada, influencia significativamente no valor da magnitude da resposta não linear resultando em valores de  $\gamma$  mais elevados em comparação com os compostos no qual o heteroátomo desse doador não está diretamente ligado ao sistema  $\pi$  polarizável da ponte. Nos sistemas modelados, o heteroátomo  $N$  contribui para a resposta não linear através da transferência de carga (TC) que ocorre via cadeia poliênica. Diversos derivados poliênicos do tipo  $D-R$  estudados experimentalmente, contendo o forte receptor dicianometileno, apresentam bandas intensas de TC intramolecular [15c,d] que contribuem para o aumento dos coeficiente não lineares.

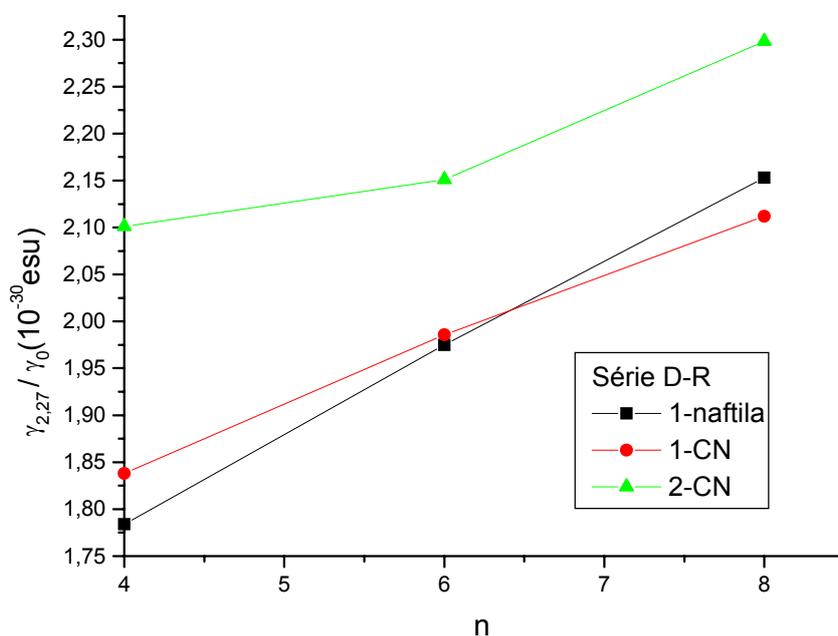


**Figura 3.10.** Comportamento de  $\gamma^{\text{SHG}}/n$  com o aumento do tamanho da ponte para as séries *D-D* e *R-R*, onde  $n$  é o número de duplas ligações conjugadas na ponte.

Os resultados AM1/TDHF, demonstram que os grupos *D* e  $R_3$  contribuem para uma maior hiperpolarizabilidade  $\gamma$  nos sistemas modelados do que os referentes às moléculas estudadas por Puccetti *et al.* [2a], considerando as séries *D-R*, *D-D* e *R-R*, até o tamanho de ponte investigado neste trabalho. Os valores calculados para os sistemas apresentando os melhores desempenhos deste grupo experimental são relatados na tabela 3.10, como também para as moléculas modeladas nessa investigação. Em relação aos sistemas mais longos de Puccetti e

colaboradores [2a], as medidas de  $\gamma$  podem ter sido realizadas próximas da ressonância segundo este grupo experimental, isto é, efetuadas possivelmente na região de absorção eletrônica, o que conduz a uma magnificação da hiperpolarizabilidade  $\gamma$ , e portanto resulta em uma diferença mais acentuada entre os valores experimentais e teóricos para estas moléculas. Em adição, calculamos o valor da hiperpolarizabilidade  $\gamma$  estática para o caroteno natural, que é um material com uma das maiores magnitudes medidas de  $\gamma$  na atualidade. O valor obtido é de  $1696 \cdot 10^{-36}$  esu, portanto, os resultados teóricos para os sistemas modelados mais estendidos são de mesma ordem de grandeza que o referente ao caroteno natural.

Os sistemas *D-D* e *R-R* apresentam os momentos de dipolo no estado fundamental nulos. Por sua vez, na série *D-R*, a adição de um grupo cianeto eleva significativamente o momento de dipolo em comparação com o sistema contendo o grupo fenila (Figura 3.13), atingindo um valor ainda maior com a incorporação do segundo grupo cianeto, que é superior a 8 Debye. Esse sistema corresponde à espécie com o maior valor das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ . Portanto, a contribuição dipolar resultante é responsável pelo incremento dos coeficientes não lineares nesta série [3,4,25]. Esses termos contabilizam a diferença entre o momento de dipolo no estado fundamental e no estado excitado. Faz-se necessária a síntese desses sistemas e a completa caracterização espectroscópica, para uma análise apropriada de quais estados excitados que contribuem majoritariamente para os termos dipolares.

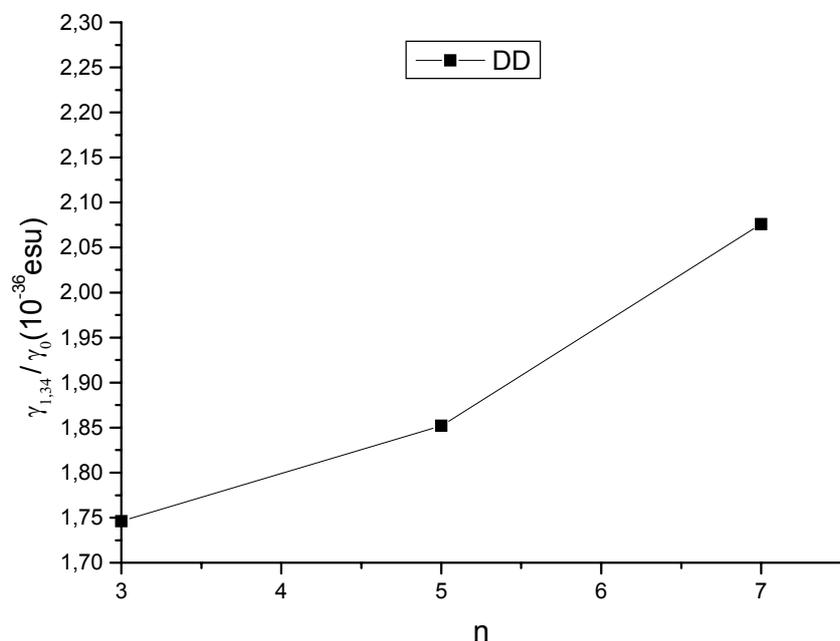


**Figura 3.11.** Comportamento de  $\gamma_{2,27}^{THG}/\gamma_0$  versus o tamanho da ponte para a série *D-R*.

**Tabela 3.10.** Resultados teóricos de  $\gamma$  para os sistemas *D-R* e *D-D* que apresentam os melhores desempenhos.

sistema	$\gamma_0$ ( $10^{-36}$ esu)	$\gamma_{2,27}^{THG}$ ( $10^{-36}$ esu)
<b><i>D-R</i><sub>3</sub>(8)</b>	2115	4860
<b><i>D-D</i>(7)</b>	1602	3327
<b><i>D</i><sub>1</sub>-<i>R</i><sub>4</sub>(8)<sup>exp</sup></b>	1633	3315
<b><i>D</i><sub>1</sub>-<i>D</i><sub>1</sub>(7)<sup>exp</sup></b>	1824	3692

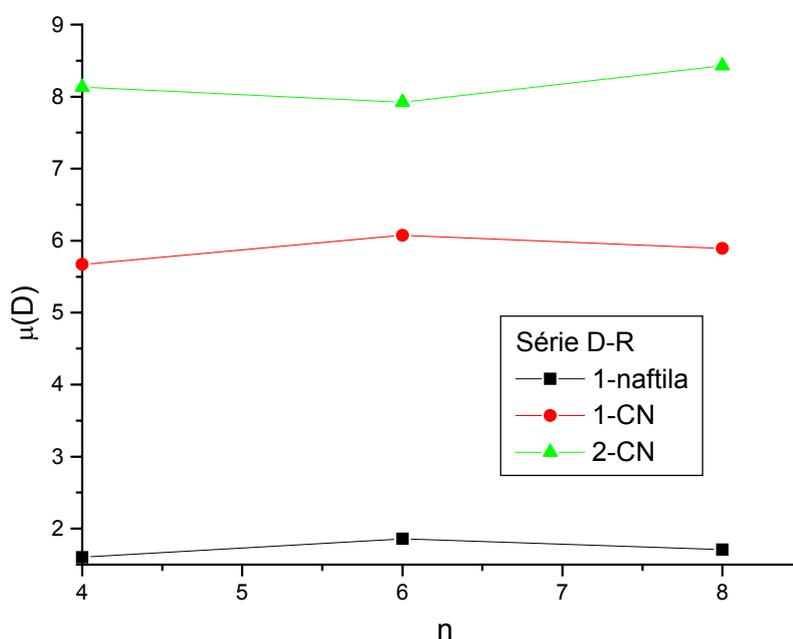
*D-R*<sub>3</sub>(8) e *D-D*(7) são os sistemas modelados, onde *D* é a fenilamina e *R*<sub>3</sub> é o dicianometileno, *exp* refere-se às moléculas investigadas por Puccetti *et al.* [2a], onde o *D*<sub>1</sub> é a dimetilaminilina e *R*<sub>4</sub> é a formila,  $\gamma_0$  é o valor estático,  $\gamma_{2,27}^{THG}$  é o valor (THG) a 2,27  $\mu\text{m}$ .



**Figura 3.12.** Comportamento de  $\gamma_{1,34}^{SHG}/\gamma_0$  versus o tamanho da ponte para a série *D-D*.

No caso do sistema apresentando o melhor desempenho quanto às respostas não lineares  $\beta$  e  $\gamma$ , o *D-R<sub>3</sub>(8)*, a adição de uma segunda tripla, aumenta significativamente estes coeficientes não lineares, em contraste com o observado para o sistema contendo o grupo receptor cianometileno. Portanto, a introdução da conjugação cruzada resulta no incremento das magnitudes das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  [21]. Além do aumento da ressonância, este efeito pode ser correlacionado com o incremento do tamanho da conjugação efetiva. Em adição, a presença de mais dois heteroátomos com pares isolados dos grupos nitrilas no sistema, contribuem para o aumento da transferência de carga na molécula. Por sua vez, a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO é menor quando o sistema

apresenta os dois grupos nitrilas, o que implica num incremento da  $\beta$  e  $\gamma$  em concordância com o modelo de dois e três níveis baseado na teoria de perturbação [3,4].



**Figura 3.13.** Comportamento do momento de dipolo ( $\mu$ ) no estado fundamental versus o número de ligações duplas na ponte.

### 3.2 – Conclusões

Na série  $D-R$  ( $D-D$ ), para os sistemas apresentando os grupos funcionais  $D-R_2$  e  $D-R_3$  ( $D-D$ ), respectivamente, no mesmo plano (ou quase) da cadeia poliênica (Figuras 3.6 e 3.7), verificamos os maiores valores das magnitudes das

hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ , e estes sistemas correspondem às espécies mais longas. Portanto, à medida que estes sistemas são estendidos, os ângulos entre os grupos  $D$  e  $R$  ( $D$  e  $D$ ) e a cadeia diminuem, enquanto a resposta não linear  $\gamma$  aumenta. Concluímos que a segunda hiperpolarizabilidade, como também a  $\beta$ , é significativamente influenciada pela estereoelétrica dos derivados poliênicos. O anel do doador ( $D$ ) associado com o(s) grupo(s) nitrila(s) do sítio receptor, que apresentam as triplas ligações, participam aumentando o comprimento da conjugação efetiva para a série  $D$ - $R$ . No caso, como o anel não é inclinado em relação à cadeia, como também é verificado para as triplas ligações nos grupos  $R_2$  e  $R_3$ , então contribui aumentando o valor de  $\beta$  e  $\gamma$  via ressonância com a cadeia conjugada.

Para os diferentes pares de  $D/R$  estudados e considerando os sistemas contendo tamanhos similares de ponte, verificamos que a presença da fenilamina com o heteroátomo  $N$ , contendo um par isolado, conectado diretamente ao sistema  $\pi$ -polarizável da ponte, conferiu um maior desempenho ao derivado poliênico. Assim, o nosso grupo continuará investigando a fenilamina em novos sistemas, quer modificando a ponte quer introduzindo novos grupos funcionais receptores. Deste modo, poderemos expandir o conhecimento do papel do heteroátomo em diferentes ambientes eletrônicos moleculares, tendo em vista a otimização das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ .

Através da metodologia AM1/TDHF, constatamos que os cromóforos  $D/R$  selecionados nesta investigação são eficientes para a otimização das respostas não

lineares  $\beta$  e  $\gamma$ , de modo que os sistemas modelados se constituem potencialmente em uma nova classe de materiais ópticos não lineares. Recentemente, Champagne e colaboradores [18] contabilizaram o efeito do solvente, através de método *ab initio* (HF-TDHF e Modelo do Contínuo Polarizável), e concluíram que a presença deste pode aumentar o componente longitudinal de  $\gamma$  em até 400%. Portanto, espera-se que as magnitudes calculadas da  $\gamma$  (e  $\beta$ ) dos sistemas mais estendidos, investigados neste trabalho, possam ser ampliadas na presença de solvente e do campo elétrico. Como não ocorreu a saturação da resposta não linear até o tamanho da ponte investigado, os sistemas mais promissores (*D-R* e *D-D*) devem ser estendidos.

A síntese destas moléculas orgânicas, e subsequente medição dos diferentes fenômenos não lineares, serão fundamentais para concluir sobre a potencialidade de aplicação dos sistemas modelados. Portanto, podemos considerar que a metodologia semi-empírica utilizada é adequada para prever e selecionar moléculas orgânicas do tipo derivados poliênicos, apresentando potenciais aplicações em optoeletrônica e fotônica. Os resultados refletem o fato que o modelo molecular de mecânica quântica (AM1) foi parametrizado para incluir os átomos de C, H, N, O [11] que constituem os sistemas estudados neste trabalho, e têm a vantagem adicional de não requerer uma grande infra-estrutura computacional.

### 3.3 - Referências

- [1] J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*; Academic Press, Boston, 1994.

- [2] a) G. Pucetti, M. Blanchard-Desce, I. Ledoux, J.-M. Lehn, J. Zyss, *J. Phys. Chem.* **97**, 9385(1993); b) M. Blanchard-Desce, R. Wortmann, S. Lebus, J.-M. Lehn, P. Krämer, *Chem. Phys. Lett.* **243**, 526(1995); c) M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, D. Josse, J.-M. Lehn, J. Zyss, *Chem. Phys.* **133**, 323(1989).
- [3] D.K. Kanis, M.A. Ratner, T.J. Marks, *Chem. Rev.* **94**(1), 195(1994).
- [4] J.L. Brédas, C. Adant, P. Tacky, A. Persoons, *Chem. Rev.* **94**, 243(1994).
- [5] M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, M. Barzoukas, C. Runser, A. Fort, G. Pucetti, I. Ledoux, J. Zyss, *Nonlinear Opt.* **10**, 23(1995).
- [6] S. Priyadarshy, M.J. Therien, D.N. Beratan, *J. Am. Chem. Soc.* **118**(6), 1504(1996).
- [7] G.L.C. Moura, A.M. Simas, J. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 639(1996).
- [8] A.G. Bezerra, A.S.L. Gomes, P.F. Athayde-Filho, G.B. da Rocha, J. Miller, A.M. Simas, *Chem. Phys. Lett.* **309**, 421(1999).
- [9] S.P. Karna, M. Dupuis, *J. Comp. Chem.* **12**(4), 487(1991).
- [10] H. Sekino, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **85**(2), 976 (1986).
- [11] M. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902(1985).
- [12] A.E. de A. Machado, *Dissertação de Mestrado, UFPE, Recife, 1996.*
- [13] J.J.P. Stewart, *MOPAC 93.00 Manual, Fujitsu, Tokyo, 1993.*
- [14] S.R. Marder, W. Torruellas, M. Blanchard-Desce, V. Ricci, G.I. Stegeman, S. Gilmour, J.-L. Brédas, J. Li, G.U. Bublitz, S.G. Boexer, *Science* **276**, 1233(1997).
- [15] a) M. Blanchard-Desce, C. Runser, A. Fort, M. Barzoukas, J.-M. Lehn, V. Bloy, V. Alain, *Chem. Phys.* **199**, 253(1995); b) M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, M.

- Barzoukas, I. Ledoux, J. Zyss, Chem. Phys. **181**, 281(1994); c) M. Blanchard-Desce, R. Wortmann, S. Lebus, J.-M. Lehn, P. Krämer, Chem. Phys. Lett. **243**, 526(1995); d) M. Blanchard-Desce, V. Alain, L. Midrier, R. Wortmann, S. Lebus, C. Glania, P. Krämer, A. Fort, J. Muller, M. Barzoukas, J. Photochem. Photobio. A: Chem. **105**, 115(1997).
- [16] M. Blanchard-Desce, V. Alain, P.V. Bedworth, S.R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, Chem. Eur. **3**(7), 1091(1997).
- [17] I.D.W. Samuel, I. Ledoux, C. Dhenaut, J. Zyss, H.H. Fox, R.R Schrock, R.J. Silbey, Science, **265**, 1070(1994).
- [18] B. Champagne, B. Mennucci, M. Cossi, R. Cammi, J. Tomasi, Chem. Phys. **238**, 153(1998).
- [19] B. Kirtman, J. Toto, K.A. Robins, M. Hasan, J. Chem. Phys. **102**(13), 5350(1995).
- [20] G.S.B. Hurst, M. Dupuis, E. Clementi, J. Chem. Phys. **89**(1), 385(1988).
- [21] B. Kirtman, M. Hasan, J. Chem. Phys. **96**(1), 470(1992).
- [22] R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**(10), 1841(1955), J. Chem. Phys. **23**(10) 833(1955), J. Chem. Phys. **36**(12), 3428(1962).
- [23] A. Willetts, J.E. Rice, D.M. Burland, D.P. Shelton, J. Chem. Phys. **97**(10), 7590(1992).
- [24] A. Slama-Schwok, M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, J. Phys. Chem. **94**, 3894(1990).
- [25] R. Tykwinski, U. Gubler, R.E. Martin, F. Diederich, C. Bosshard, P. Günter, J. Phys. Chem. B **102**, 4451(1998).

## CAPÍTULO 4

### MODELAGEM DE SISTEMAS ORGÂNICOS COM PONTES MISTAS

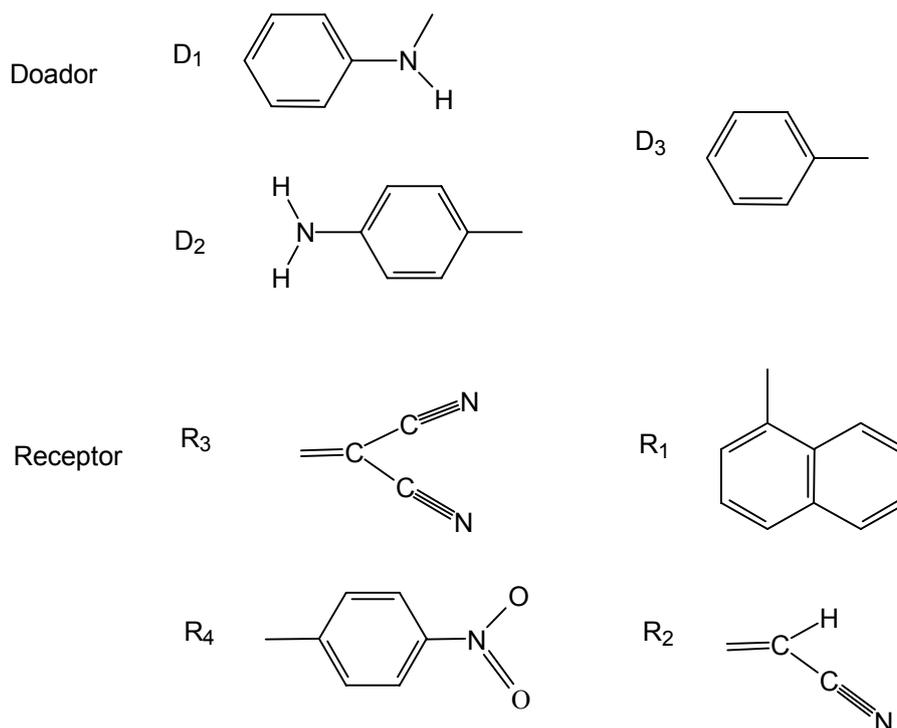
Nesta contribuição para o campo de novos materiais apresentando propriedades ópticas não lineares, abordamos a investigação de estruturas do tipo *D*-ponte-*R* que maximizem os coeficientes não lineares. Neste capítulo, estudamos a influência da força de pares distintos de grupos *D* e *R* (Figura 4.1), através de métodos de química quântica, considerando sistemas que apresentam novos modelos de ponte (Figuras 4.2, 4.3, 4.4).

Por conta do número elevado de átomos que compõem os sistemas modelados, realizamos os cálculos para ambas as hiperpolarizabilidades,  $\beta$  e  $\gamma$ , através da metodologia semi-empírica AM1/TDHF [1-3].

O papel do heteroátomo no doador fenilamina foi analisado considerando-se as diferentes posições do *N* na estrutura de sistemas do tipo *D*-ponte-*R*, quer na extremidade da molécula, quer se conectando diretamente ao sistema  $\pi$ -polarizável da cadeia conjugada da ponte. Também consideramos o caso, onde este heteroátomo está ausente na estrutura química da molécula.

Neste capítulo projetamos um novo tipo de estrutura de ponte, que resultou na otimização de ambas as respostas não lineares,  $\beta$  e  $\gamma$ , para sistemas orgânicos do tipo *D*-ponte-*R*. A introdução de unidades, contendo duplas ligações alternadas

em conexão com o anel mesoiônico [4-6] na ponte, associado ao uso de pares *D/R* eficientes elevou significativamente os coeficientes não lineares.



**Figura 4.1.** Grupos doador (*D*) e receptor (*R*) investigados neste trabalho.

#### 4.1 – Compostos Meso-iônicos

Os compostos mesoiônicos são classificados em duas categorias, tipo *A* ou *B*, considerando-se as suas características relativas à ligação e reatividade química [4-7]. Como propriedades gerais, podemos citar a sua estabilidade química, o ponto

de fusão alto, a formação de cristais e um comportamento de par iônico em solução. Assim, essas moléculas orgânicas assemelham-se aos sistemas iônicos [8].

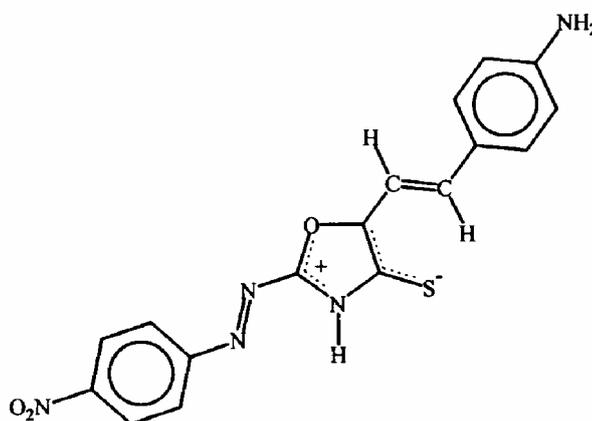
Um número considerável destes sistemas tem sido sintetizado [4-10]. Os compostos do tipo *A* apresentam potencial atividade biológica, como: analgésicos, antiinflamatórios, antimalariais, antiparasitários, antitumorais, hipoglicêmicos, diuréticos, hipotensores, estimulantes do sistema nervoso central, antidepressivos, cardiovasculares, e sedativos. Também foram verificadas atividades como bactericidas, fungicidas, herbicidas e inseticidas, entre outras [4-5,7].

Morley [11] foi o primeiro a investigar as propriedades ópticas não lineares de compostos mesoiônicos. Porém as magnitudes obtidas de  $\beta$  para as fenilsidnonas, através da metodologia semi-empírica da soma sobre os estados (SOS), não são elevadas. Em 1996, Moura e colaboradores [8] estudaram séries de compostos mesoiônicos do tipo *A*, observando uma primeira hiperpolarizabilidade (AM1/TDHF) elevada para o sistema apresentado na Figura 4.2. Este composto ainda não foi sintetizado [10]. Em relação à hiperpolarizabilidade  $\gamma$ , algumas moléculas *D-R* cuja ponte contém um anel mesoiônico foram recentemente investigadas, tanto teórica como experimentalmente, e apresentam valores elevados deste coeficiente não linear [12].

## 4.2 – Resultados e Discussões

Inicialmente, os sistemas moleculares modelados são constituídos das funcionalidades  $D_1/R_1$ ,  $D_1/R_2$ , e  $D_1/R_3$  (Figura 4.1) ligadas diretamente ao anel mesoiônico. A estrutura deste anel é apresentada na Figura 4.2. Os resultados

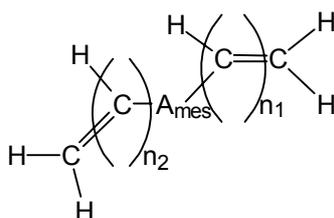
deste grupo de moléculas, que foi denominada de série I, são apresentados na tabela 4.1. Para efeito de simplificação de nomenclatura, denominamos cada sistema estudado através da seguinte convenção: um algarismo arábico indica o número do sistema investigado dentre todas as séries estudadas; e este é seguido por um algarismo romano que classifica o composto em relação a cada série abordada.



**Figura 4.2.** Sistema doador-receptor com ponte contendo um anel mesoiônico [8], referido no texto como o sistema 1.

Para fins de comparação com os sistemas modelados, e para completar as informações a cerca do composto 1 (Figura 4.2), calculamos a  $\gamma$  estática, o momento

de dipolo no estado fundamental ( $\mu$ ), o *gap* de energia do Homo-Lumo ( $\Delta_{H-L}$ ). Estes resultados são citados na tabela 4.1, como também a massa molar (MM) dos sistemas modelados.



**Figura 4.3.** Estrutura da ponte  $P_1$ , contendo um anel mesoiônico ( $A_{MES}$ ),  $n_1$  e  $n_2$  representam o número de ligações duplas alternadas na unidade conjugada ligada ao  $D$  e  $R$ , respectivamente.

Em seguida, na série II introduzimos uma unidade etilênica conectada ao grupo  $D_1$ , enquanto ao receptor ( $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$ ) (Fig. 4.1) foi ligado uma unidade azo. Com o incremento da extensão da ponte ( $P$ ), as respostas não lineares  $\beta$  e  $\gamma$  aumentam, como pode ser observado pelos valores numéricos na tabela 4.1.

Para verificar o efeito do tipo de cadeia, mudamos a estrutura da ponte próxima ao doador de azo para etilênica (série III), denominada de ponte do tipo  $P1(1)$  (Figura 4.3). Esta proporcionou uma  $\beta$  elevada, como também a  $\gamma$ , para a molécula (sistema 9) com o receptor muito forte, o dicianometileno.

Concluimos que a estrutura da ponte contendo somente átomos de carbono com duplas alternadas e anel mesoiônico, associado ao par  $D_1/R_3$ , apresenta-se mais eficiente em relação à  $\beta$  do que o observado para o sistema 1 ( $D_2-P-R_4$ ). Nesta

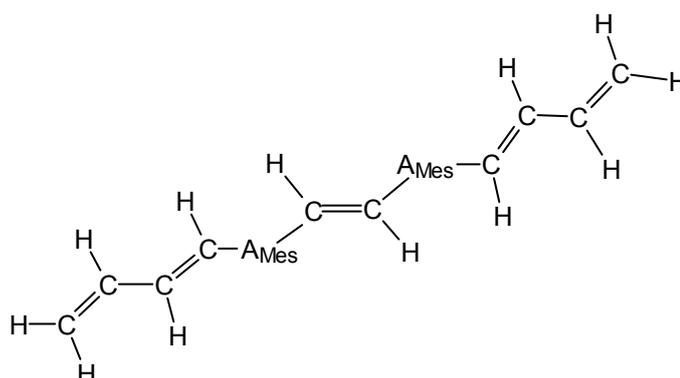
série investigada é evidenciada a importância da natureza da cadeia nos valores da hiperpolarizabilidade  $\beta$ .

**Tabela 4.1.** Propriedades calculadas para os sistemas *D*-ponte-*R*.

sistema	<i>D</i>	<i>P</i> ( <i>n</i> )	<i>R</i>	$\beta_0$ ( $10^{-30}$ esu)	$\gamma_0$ ( $10^{-36}$ esu)	$\mu$ (D)	$\Delta_{H-L}$ (eV)	MM
1	<i>D</i> <sub>2</sub>	<b>P</b>	<i>R</i> <sub>4</sub>	405	2174	3,7	4,84	367,310
1(I)	<i>D</i> <sub>1</sub>	<b>A</b> <sub>MES</sub>	<i>R</i> <sub>1</sub>	42	152	8,0	5,78	318,392
2(I)	<i>D</i> <sub>1</sub>	<b>A</b> <sub>MES</sub>	<i>R</i> <sub>2</sub>	76	178	4,3	5,60	243,283
3(I)	<i>D</i> <sub>1</sub>	<b>A</b> <sub>MES</sub>	<i>R</i> <sub>3</sub>	120	133	5,2	5,28	268,292
4(II)	<i>D</i> <sub>1</sub>	<b>P</b>	<i>R</i> <sub>1</sub>	288	1330	6,2	5,00	372,444
5(II)	<i>D</i> <sub>1</sub>	<b>P</b>	<i>R</i> <sub>2</sub>	282	563	5,8	4,95	297,334
6(II)	<i>D</i> <sub>1</sub>	<b>P</b>	<i>R</i> <sub>3</sub>	369	188	8,6	4,79	322,344
7(III)	<i>D</i> <sub>1</sub>	<b>P</b> <sub>1</sub> (1)	<i>R</i> <sub>1</sub>	228	1671	7,2	5,2	396,506
8(III)	<i>D</i> <sub>1</sub>	<b>P</b> <sub>1</sub> (1)	<i>R</i> <sub>2</sub>	270	1227	2,9	5,10	295,358
9(III)	<i>D</i> <sub>1</sub>	<b>P</b> <sub>1</sub> (1)	<i>R</i> <sub>3</sub>	432	1867	5,9	4,87	320,368
10(IV)	<i>D</i> <sub>1</sub>	<b>P</b> <sub>1</sub> (2)	<i>R</i> <sub>1</sub>	257	2383	7,4	5,17	422,544
11(IV)	<i>D</i> <sub>1</sub>	<b>P</b> <sub>1</sub> (2)	<i>R</i> <sub>2</sub>	333	2119	2,7	5,05	321,396
12(IV)	<i>D</i> <sub>1</sub>	<b>P</b> <sub>1</sub> (2)	<i>R</i> <sub>3</sub>	562	3628	5,4	4,78	346,406

*P* é o tipo de ponte, *n* é o número de ligações duplas alternadas na unidade conjugada conectada aos sítios *D* e *R*,  $\beta_0$  e  $\gamma_0$  são os valores estáticos,  $\mu$  é o momento de dipolo no estado fundamental em Debye (D),  $\Delta_{H-L}$  é o *gap* de energia Homo-Lumo em eletrônvolt (eV), MM é a massa molar.

Pelo uso de duas unidades etilênicas, ligadas respectivamente para o *D* e *R* (série IV), estendemos a ponte (P1(2)) (Figura 4.3). Através das funcionalidades, dicianometileno e fenilamina, respectivamente como sítios receptor e doador de elétron, obtivemos as maiores magnitudes teóricas para ambas as hiperpolarizabilidades,  $\beta$  e  $\gamma$ , em relação a todas as séries estudadas. A fenilamina foi ligada à ponte pelo heteroátomo nitrogênio, que é um sítio de ligação não usual. Em geral, a literatura relata que para compostos contendo este grupo, o sítio de ligação ocorre no anel da fenila [8,12-15], como já ressaltamos no capítulo anterior.



**Figura 4.4.** Estrutura da ponte conjugada P<sub>2</sub>, contendo dois anéis mesoiônicos (A<sub>MES</sub>).

Para ratificar o efeito promissor do heteroátomo *N* na extremidade da cadeia conjugada, contendo o par isolado, foram modelamos sistemas com novas estruturas químicas. Estes contêm combinações distintas de pares de grupos doador e receptor em comparação com os sistemas já investigados. Os resultados são apresentados a seguir.

#### 4.2.1 – Papel do Heteroátomo

Para estudar o efeito da posição do heteroátomo do sítio doador, na estrutura do composto *D*-ponte-*R*, modelamos os sistemas (13-16) da série IV. Os resultados estão relatados na tabela 4.2.

Avaliamos também a força dos diferentes pares de doador-receptor, uma vez que a fenilamina pode ser conectada não só via heteroátomo, contendo o par isolado ( $D_1$ ), como estudado nos sistemas anteriormente (1-12), mas também através do anel aromático ( $D_2$ ), este sistema é denominado de 13. Em adição, estudamos o caso onde o heteroátomo nitrogênio está ausente, isto é, somente a fenila ( $D_3$ ) compõe o doador (sistema 14). Nestes sistemas modelados, o receptor selecionado é o dicianometileno.

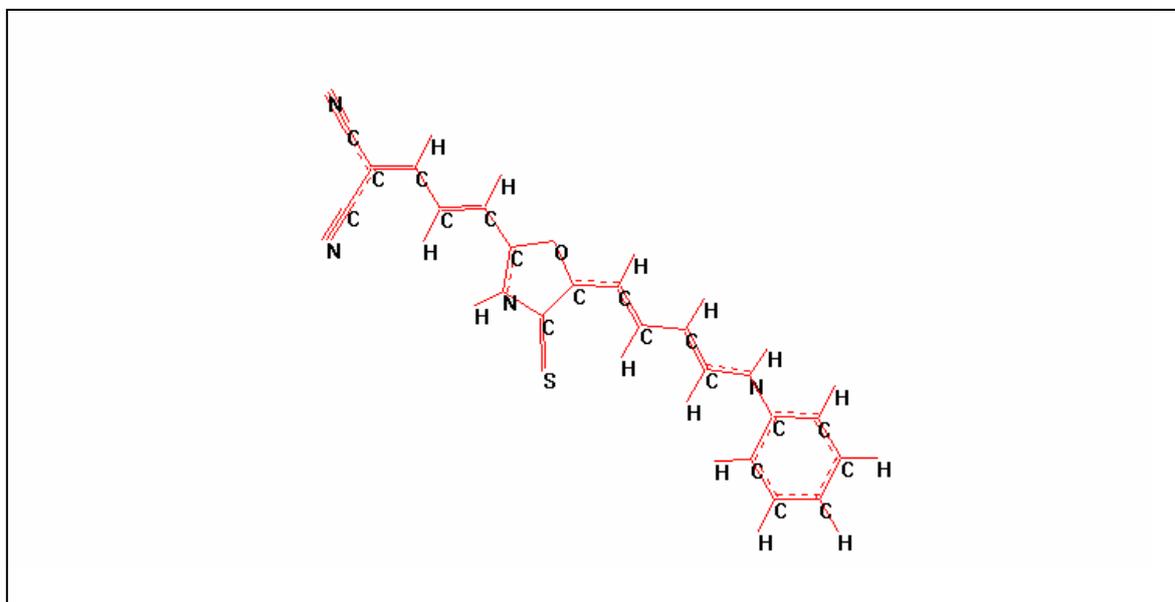
Introduzimos no sistema 15, o par  $D_2/R_4$  que é bastante citado na literatura [8,14-15]. Em seguida, testamos mais um par de grupos *D/R*, trocando o doador  $D_2$  pela fenilamina com o sítio de ligação no heteroátomo ( $D_1$ ), esse sistema é denominado de 16.

Analisando os resultados das tabelas 4.1 e 4.2, concluímos que o sistema 12 contendo os sítios  $D_1$  e  $R_3$ , apresenta a maior magnitude da hiperpolarizabilidade  $\beta$  entre os sistemas investigados. A geometria otimizada deste composto é apresentada na Figura 4.5. Os resultados evidenciam que a ligação química na extremidade da ponte através do heteroátomo no grupo *D*, é crítica para esta classe de sistemas, tendo em vista as séries investigadas neste trabalho.

**Tabela 4.2.** Propriedades calculadas dos sistemas *D-R* para o estudo do papel do heteroátomo.

sistema	<i>D</i>	<i>P</i> ( <i>n</i> )	<i>R</i>	$\beta_0$ ( $10^{-30}$ esu)	$\gamma_0$ ( $10^{-36}$ esu)	$\mu$ (D)	$\Delta_{H-L}$ (eV)	MM
13(IV)	<i>D</i> <sub>2</sub>	<i>P</i> <sub>1</sub> (2)	<i>R</i> <sub>3</sub>	445	3147	5,3	4,84	346,406
14(IV)	<i>D</i> <sub>3</sub>	<i>P</i> <sub>1</sub> (2)	<i>R</i> <sub>3</sub>	335	2262	4,9	4,92	331,391
15(IV)	<i>D</i> <sub>2</sub>	<i>P</i> <sub>1</sub> (2)	<i>R</i> <sub>4</sub>	329	2990	2,1	4,99	417,480
16(IV)	<i>D</i> <sub>1</sub>	<i>P</i> <sub>1</sub> (2)	<i>R</i> <sub>4</sub>	421	3475	1,9	4,99	417,480

*P* é o tipo de ponte, *n* é o número de ligações duplas alternadas na unidade conjugada conectada aos sítios *D* e *R*,  $\beta_0$  e  $\gamma_0$  são os valores estáticos,  $\mu$  é o momento de dipolo no estado fundamental em Debye (D),  $\Delta_{H-L}$  é o *gap* de energia do Homo-Lumo em eV, MM é a massa molar.



**Figura 4.5.** Estrutura otimizada do sistema 12.

#### 4.2.2 – Modelo de Ponte Mista Contendo Dois Anéis Meso-iônicos

Após selecionar o composto cuja estrutura apresentou o melhor desempenho (sistema 12), estendemos ainda mais o sistema eletrônico da ponte pela adição de um segundo anel meso-iônico (série V). Estes anéis se encontram separados por uma unidade etilênica conforme o modelo apresentado na Figura 4.4. De fato, essa estratégia resultou em uma magnitude bastante elevada de ambas as hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ . Os resultados são relatados na tabela 4.3. A geometria otimizada da molécula 19 é plana, assim a ressonância entre a ponte e as funcionalidades  $D_1$  e  $R_3$  é incrementada. Portanto, contribuindo para uma maior magnitude das hiperpolarizabilidades. Podemos concluir que a estrutura do sistema  $D_1$ - $P_2$ - $R_3$  produz uma maior interação entre o doador, a ponte e o receptor.

Como para a hiperpolarizabilidade  $\gamma$  do sistema 12, o programa MOPAC 93.00 [16] conduziu a um problema numérico, resolvemos testar mais dois grupos de receptores (série V), objetivando inferir a respeito do valor numérico de  $\gamma$  na série investigada. Estes grupos receptores são o 1-naftila ( $R_1$ ) e o cianometileno ( $R_2$ ), desde que esse último é considerado um receptor mais fraco que o dicianometileno ( $R_3$ ), de acordo com investigações experimentais [17]. Ambos contribuíram para valores menores dos coeficientes não lineares, embora sejam elevados. Os resultados são apresentados na tabela 4.3. Isto pode ser racionalizado, considerando que as geometrias obtidas não são planas, conduzindo a uma menor ressonância na estrutura. Também contribui para os valores numéricos obtidos, a menor eficácia do par  $D/R$  em polarizar a molécula.

**Tabela 4.3.** Propriedades calculadas para os sistemas *D*-ponte-*R* contendo dois anéis mesoiônicos na ponte mista.

sistema	<i>D</i>	<i>P</i> ( <i>n</i> )	<i>R</i>	$\beta_0$ ( $10^{-30}$ esu)	$\gamma_0$ ( $10^{-36}$ esu)	$\mu$ (D)	$\Delta$ (eV)	MM
17(V)	<i>D</i> <sub>1</sub>	<i>P</i> <sub>2</sub> (2)	<i>R</i> <sub>1</sub>	321	4458	18,3	4,17	547,688
18(V)	<i>D</i> <sub>1</sub>	<i>P</i> <sub>2</sub> (2)	<i>R</i> <sub>2</sub>	462	4982	16,6	3,99	446,541
19(V)	<i>D</i> <sub>1</sub>	<i>P</i> <sub>2</sub> (2)	<i>R</i> <sub>3</sub>	723	****	12,9	3,70	471,551
19c(V)	<i>D</i> <sub>1</sub>	<i>P</i> <sub>2</sub> (2)	<i>R</i> <sub>3</sub>	491	4280	10,9	4,52	471,551
20(V)	<i>D</i> <sub>2</sub>	<i>P</i> <sub>2</sub> (2)	<i>R</i> <sub>3</sub>	501	5890	13,8	3,76	471,551

*P* é o tipo de ponte, *n* é o número de ligações duplas alternadas na unidade conjugada conectada aos sítios *D* e *R*,  $\beta_0$  e  $\gamma_0$  são os valores estáticos,  $\mu$  é o momento de dipolo no estado fundamental em Debye (D),  $\Delta_{H-L}$  é o *gap* de energia do Homo-Lumo em eletrônvolt (eV), MM é a massa molar.

As magnitudes dos momentos de dipolo do estado fundamental para esta série são altas (tabela 4.3) enquanto o *gap* do Homo-Lumo é bastante reduzido, em comparação com as demais séries investigadas. Moléculas apresentando um momento de dipolo elevado no estado fundamental, além de possuírem uma alta resposta não linear, são requeridas para inserção em sistemas de polímeros hospedeiros que são orientados pelo campo elétrico (*poled-polymer*). A finalidade é o uso como elementos ativos em modulador eletroóptico [18].

Demonstramos que a conexão da fenilamina através do heteroátomo *N*, diretamente ligada ao sistema  $\pi$  da ponte, associada à inserção dos anéis mesoiônicos nas unidades poliênicas, contribuíram significativamente para o aumento das magnitudes das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ . Portanto, esta nova estrutura de ponte associada à força do par *D/R* é muito efetiva para ajustar a

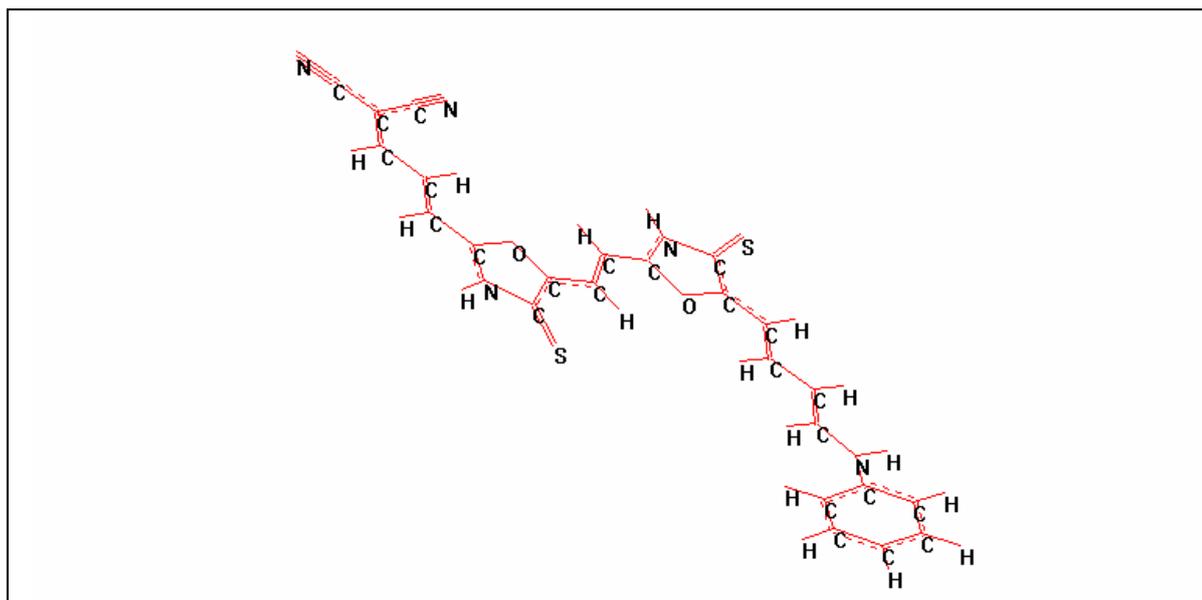
estrutura química em direção a otimizar os coeficientes não lineares. Como os valores obtidos são estáticos, eles serão bastante amplificados se considerarmos a dependência com a frequência. Portanto, os resultados obtidos através da metodologia AM1/TDHF, são indicativos de que estes sistemas modelo apresentam potenciais aplicações em opto-eletrônica e fotônica. É interessante observar que a presença de uma segunda nitrila no sistema 18 resultou em um acréscimo de 56% no valor numérico da hiperpolarizabilidade  $\beta$ , se comparado ao valor  $\beta$  do sistema 19.

Para verificar o efeito da conformação na primeira e segunda hiperpolarizabilidades da molécula que apresenta o maior desempenho, modelamos uma nova estrutura pela modificação desse sistema 19, de modo que o segundo anel encontra-se invertido em relação ao primeiro anel mesoiônico. Esta conformação é denotada como 19c (Figura 4.6), e os resultados são relatados na tabela 4.3. Observamos uma redução significativa no valor da hiperpolarizabilidade  $\beta$ , embora apresente ainda magnitudes elevadas de ambas  $\beta$  e  $\gamma$ .

É evidente que a hiperpolarizabilidade  $\beta$  mostra-se bastante sensível à mudança da estereoquímica nesta classe de materiais, como se observa nos resultados dos sistemas 19 e 19c. Em relação à  $\gamma$ , não podemos detalhar o comportamento desta hiperpolarizabilidade versus a conformação, em razão do problema numérico observado para a molécula 19. Assim, só podemos indicar que o seu valor é superior a  $5000 \cdot 10^{-36}$  esu.

Mais um sistema apresentando o doador  $D_2$  e a ponte mista  $P_2$  foi modelado para verificar o papel do heteroátomo  $N$ . Este sistema é denominado de 20, e apresenta o forte grupo receptor  $R_3$ . Assim, é possível comparar o sistema 20 com o 19 que contém idêntica ponte e o mesmo receptor, diferindo apenas no grupo doador, no caso é o  $D_1$ . Os resultados para as hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  são elevados, são relatados na tabela 4.3, e demonstram que a ligação com a ponte através do  $N$  da fenilamina ( $D_1$ ) é mais efetiva para a obtenção de magnitudes mais elevadas como observado no sistema 19.

O sistema 19 apresenta o menor *gap* de energia entre todos os compostos estudados, e apresenta o melhor desempenho em relação a ambas as hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ . Esses resultados estão em concordância com o modelo de dois e três níveis, tradicionalmente citados na literatura, e baseado em teoria de perturbação [19,20].



**Figura 4.6.** Geometria otimizada da molécula 19c.

### 4.3 – Conclusões

É importante salientar que todos os valores de  $\beta$  e  $\gamma$  teóricos obtidos apresentados nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, são altos, e portanto são relevantes para aplicações no campo da óptica não linear. Acreditamos que os valores correspondentes experimentais sejam amplificados, pelo fato de que esta técnica semi-empírica não considera os efeitos de solvente [21,22], da contribuição vibracional e da correlação eletrônica [23,24], que notadamente influenciam as magnitudes dos coeficientes não lineares. O uso de um conjunto de base mínima, implícito na técnica empregada é mais um fator que contribui para a obtenção de valores numéricos da  $\beta$  e  $\gamma$  inferiores aos medidos experimentalmente. Também contribui para estes resultados, o fato que o hamiltoniano AM1 foi parametrizado para os átomos de *C*, *H*, *O* e *N*, não o sendo para o átomo de enxofre [1], presente no anel mesoiônico dos sistemas estudados.

No sistema 1, os autores [8] consideram que os orbitais moleculares Homo e o Lumo sejam localizados em regiões opostas do anel. Verificamos que no caso dos compostos com as pontes  $P_1$  e  $P_2$ , que ambos os orbitais Homo e Lumo contêm contribuições também significativas em relação aos átomos de carbono do anel mesoiônico que se ligam aos sítios *D* e *R*. Esses resultados são indicativos que as pontes mistas modelo, associada aos grupos *D* e *R*, polarizam melhor a estrutura da molécula, resultando em magnitudes de  $\beta$  e  $\gamma$  ainda maiores. O heteroátomo *S* no anel mesoiônico, participa do Homo, enquanto que o *O* e o *N* contribuem para o orbital molecular Lumo.

Concluimos pela análise das séries apresentadas aqui, que a nova estrutura de ponte mista proposta, contendo unidades poliênicas e anéis mesoiônicos, é uma eficiente estratégia para otimizar as hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ . Esta ponte produz melhores resultados do que unidades poliênicas ou um anel mesoiônico isoladamente como ponte. Deve ser enfatizado o papel da fenilamina ligada através do heteroátomo *N* à ponte, associada ao forte receptor dicianometileno, que contribuíram significativamente para os resultados mais elevados obtidos nesta investigação.

A metodologia AM1/TDHF [1-3] aplicada é interessante por possibilitar identificar compostos com potencial uso em opto-eletrônica e fotônica, sem necessitar de robusta infra-estrutura computacional. Assim, pode ser utilizada como uma ferramenta teórica, e auxiliar os químicos experimentais na síntese de novos materiais que apresentam propriedades ópticas não lineares.

#### 4.4 – Referências

- [1] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. **107**, 3902(1985).
- [2] S.P. Karna, M. Dupuis, J. Comp. Chem. **12**, 487(1991).
- [3] H. Sekino, R.J. Bartlett, J. Chem. Phys. **85**, 976(1986).
- [4] W. Baker, W.D. Ollis, Quater. Rev. **11**,15(1957).
- [5] W.D. Ollis, C.A. Ramsden, Advances in Heterocyclic Chemistry **19**, 1(1976).

- [6] W.D. Ollis, S.P. Stanforth, *Tetrahedron*, **41**(12), 2239(1985).
- [7] G.L.C. de Moura, Dissertação de Mestrado, UFPE, Recife, 1996.
- [8] G.L.C. de Moura, A.M. Simas, J. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 639(1996).
- [9] P.F. Athayde-Filho, Tese, UFPE, Recife, 1999.
- [10] Comunicação oral do Prof. A.M. Simas (2001).
- [11] J.O. Morley, *J. Phys. Chem.* **99**, 1923(1995).
- [12] A.G. Bezerra, A.S.L. Gomes, P.F. Athayde-Filho, G.B. da Rocha, J. Miller, A. M. Simas, *Chem. Phys. Lett.* **309**, 421(1999).
- [13] G. Puccetti, M. Blanchard-Desce, I. Ledoux, J.-M. Lehn, J. Zyss, *J. Phys. Chem.* **97**, 9385(1993).
- [14] S. Priyadarshy, M.J. Therien, D.N. Beratan, *J. Am. Chem. Soc.* **118**(6), 1504(1996).
- [15] J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*, Academic Press, Boston, 1994.
- [16] J.J.P. Stewart, *MOPAC 93.00 Manual*, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan, 1993.
- [17] M. Blanchard-Desce, V. Alain, P.V. Bedworth, S.R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Nortmann, *Chem. Eur. J.* **3**, 1091(1997).
- [18] D.R. Kanis, M.A. Ratner, T.J. Marks, *Chem. Rev.* **94**(1), 195(1994).
- [19] J.L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, *Chem. Rev.* **94**(1), 243 (1994).
- [20] B.F. Levine, C.G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **65**(6), 2429(1976).
- [21] B. Champagne, B. Mennucci, M. Cossi, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **238**, 153(1998).
- [22] C. Adant, J.L. Brédas, M. Dupuis, *J. Phys. Chem. A* **101**, 3025(1997).
- [23] B. Champagne, E.A. Perpète, *Int. J. Quantum Chem.* **75**, 441(1999).

## CAPÍTULO 5

### SISTEMAS ORGÂNICOS COM PONTES SATURADAS

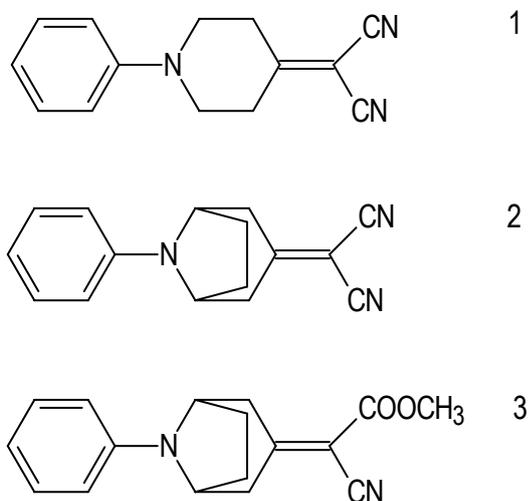
Hermant *et al.* [1] sintetizaram e caracterizaram as propriedades emissivas de uma série de sistemas rígidos altamente fluorescentes, que contêm pontes saturadas. Segundo estes autores, o doador (*D*) e o receptor (*R*) não estão eletronicamente isolados, pois ocorre uma eficiente interação através da ligação via cadeia de hidrocarboneto saturada. Esta interação foi confirmada através de medições espectroscópicas e geração de segundo harmônico [1-5], e resulta no aparecimento de uma banda de transferência de carga intramolecular de baixa energia, que não se sobrepõe à absorção dos cromóforos *D* e *R* isoladamente.

Resultados anteriores para alguns destes sistemas, obtidos através da metodologia CNDO/S, mostram um momento de transição elevado. Portanto, uma forte transferência de carga, que é indicativa de um elevado momento de dipolo no estado excitado [6]. Estes resultados estão em concordância com alguns valores experimentais disponíveis, indicando uma grande separação de carga no estado excitado [1]. Portanto, realizamos o presente estudo para investigar sobre a potencialidade de aplicação destes sistemas no campo da óptica não linear. Em adição, esta investigação permitirá aumentar o conhecimento do papel de pontes saturadas versus pontes conjugadas em moléculas orgânicas *D*-ponte-*R*.

As pontes insaturadas são as mais investigadas na literatura. As maiores magnitudes das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  de moléculas orgânicas, estão associadas aos sistemas do tipo *D/R* com pontes contendo duplas ligações alternadas [7-10]. Assim, para realizar um estudo comparativo do desempenho de pontes saturadas em relação às pontes insaturadas investigadas neste trabalho, realizamos o cálculo das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  para algumas moléculas *D- $\sigma$ -R* (Figura 5.1) através da metodologia semi-empírica AM1/TDHF [11-12].

Para algumas das espécies investigadas neste trabalho, a  $\beta$  tem sido medida através da geração de segundo harmônico [3]. É interessante salientar que estes sistemas apresentam o grupo doador de elétron separado do receptor exclusivamente através de ligações do tipo  $\sigma$ . Estas moléculas contêm pontes rígidas do tipo derivados da *n*-arilapiperidina e *n*-arilatropano [1-2]. Os valores para a primeira hiperpolarizabilidade são altos, e da mesma ordem de grandeza da molécula orgânica protótipo *D/R*, a 4-nitroanilina.

No caso das pontes insaturadas, quando aumentamos o tamanho da ponte resulta no aumento das magnitudes das respostas não lineares  $\beta$  e  $\gamma$  [7-10]. Assim, estendemos as moléculas *D/R* contendo as pontes saturadas, através da modelagem de novos sistemas com dois anéis na ponte, que é constituída exclusivamente de ligações saturadas (Figuras 5.2, 5.3 e 5.4). Ao final, verificamos o efeito da maior separação entre os grupos *D* e *R* nos valores das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ .



**Figura 5.1.** Estruturas das moléculas  $D$ - $\sigma$ - $R$  investigadas.

Estes sistemas contendo as pontes saturadas apresentam a força de oscilador baixa, enquanto que a mudança do momento de dipolo do estado fundamental para o excitado é alta, em oposição ao comportamento das pontes insaturadas. Neste caso, se caracterizam por possuírem uma força de oscilador alta e exibirem uma variação de momento de dipolo pequena.

Os resultados teóricos são relatados a seguir, e demonstram que estas pontes não são tão eficientes em relação à  $\beta$  (e  $\gamma$ ), em comparação com os sistemas estendidos que apresentam as pontes insaturadas, estudados nos capítulos anteriores, isto é, os derivados poliênicos assimétricos  $D/R$  e os sistemas contendo as pontes mistas.

## 5.1 – Resultados e Discussões

Inicialmente, estudamos as moléculas 1, 2 e 3 (Figura 5.1). Os valores calculados para as hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  através da metodologia AM1/TDHF são apresentados na tabela 5.1, para o caso estático e dinâmico, este último relativo à geração de segundo harmônico (SHG) e à geração de segundo harmônico induzido pelo campo elétrico (EFISH) a 1064 nm. Também, são relatados os valores do momento de dipolo no estado fundamental ( $\mu$ ), do *gap* de energia do Homo-Lumo ( $\Delta_{H-L}$ ), e do potencial de ionização (PI). A espécie 3 apresenta dois isômeros caracterizados experimentalmente, representados por 3(I) e 3(II) [3].

Analisando a tabela 5.1, observamos que quando é introduzida uma segunda ponte (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) no sistema 2, a primeira hiperpolarizabilidade cresce suavemente em relação ao sistema 1, enquanto a  $\gamma$  diminui. No sistema 2, temos três possíveis caminhos para a transferência de elétron. Para o sistema 1, o valor calculado é satisfatório em relação ao medido. Entretanto, para a molécula 3(I), que possui a maior magnitude da  $\beta$  experimental, o valor teórico é cerca de oito vezes menor que o valor experimental. Este sistema apresenta o menor valor do *gap* de energia, a menor magnitude de dipolo no estado fundamental e o menor valor do potencial de ionização. Os sistemas contendo os dois anéis na ponte são representados por 1D, 2D e 3D, respectivamente. As estruturas otimizadas são mostradas nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4.

**Tabela 5.1.** Propriedades calculadas para os sistemas apresentando um anel na ponte.

sistema	$\beta_0$	$\beta_{1064}$	$\beta_{\text{exp}}$	$\gamma_0$	$\gamma_{1,064}$	$\mu$ (D)	$\Delta_{\text{H-L}}$ (eV)	PI (eV)
1	2,0	3,4	6,4 $\pm$ 2,5	15	121,6	4,0	8,082	8,958
2	2,7	4,5		11	80,4	3,4	7,961	8,810
3(I)	2,8	4,7	46,0 $\pm$ 7,5	11	69	1,7	7,924	8,699
3(II)	2,8	4,6	20,3 $\pm$ 3,3	11	74	3,9	8,039	8,741

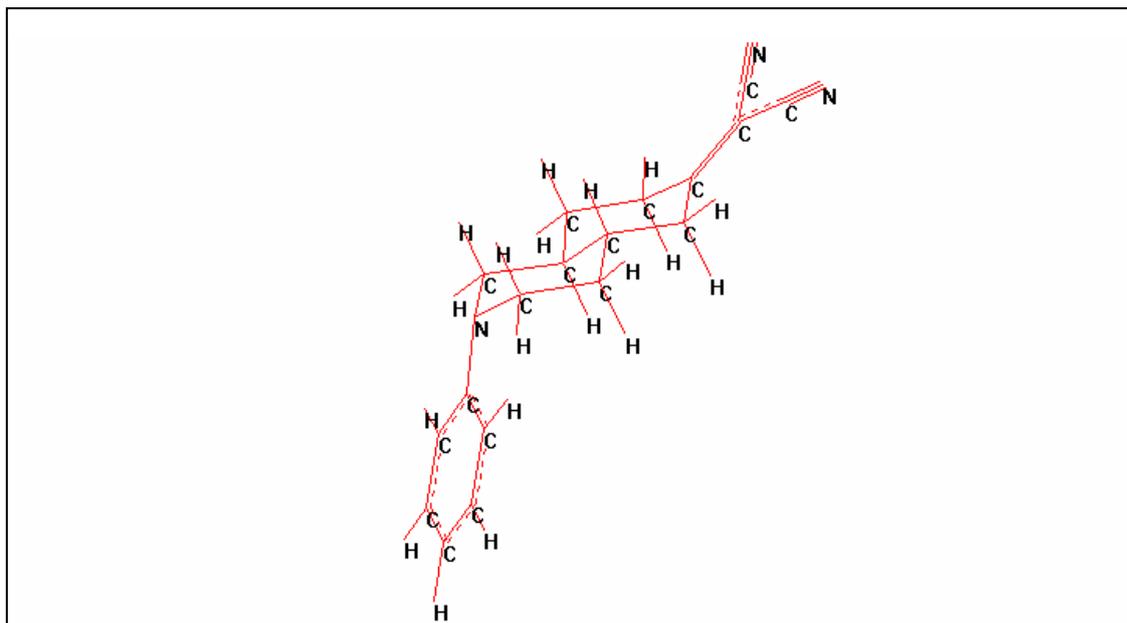
$\beta_0(10^{-30}$  esu) e  $\gamma_0(10^{-36}$  esu) são os valores estáticos,  $\beta_{1064} \cdot 10^{-30}$  esu ( $\gamma_{1064} \cdot 10^{-36}$  esu) é o valor relativo à SHG(EFISH) a 1064nm,  $\beta_{\text{exp}}$  é o valor experimental a 1064nm (Ref.[3]),  $\mu$  é o momento de dipolo do estado fundamental em Debye (D),  $\Delta_{\text{H-L}}$  é o *gap* de energia do Homo-Lumo em eletrônvolts (eV), PI é o potencial de ionização.

Quando estendemos a ponte, observamos que o sistema 1 apresenta um crescimento não significativo de  $\beta$  (dinâmico), e uma diminuição no valor de  $\gamma$  (tabela 5.2). Para o sistema 2, resulta em um decréscimo suave do valor da hiperpolarizabilidade  $\beta$  (estático e dinâmico); e no aumento de  $\gamma$  (estático), enquanto que no caso dinâmico para  $\gamma$  ocorre uma redução de sua magnitude. Para o sistema 3, ocorre um aumento não significativo da magnitude de  $\beta$  (dinâmico); e uma diminuição de  $\gamma$  (dinâmico), enquanto que para o caso estático ocorre um aumento no valor da magnitude de  $\gamma$ .

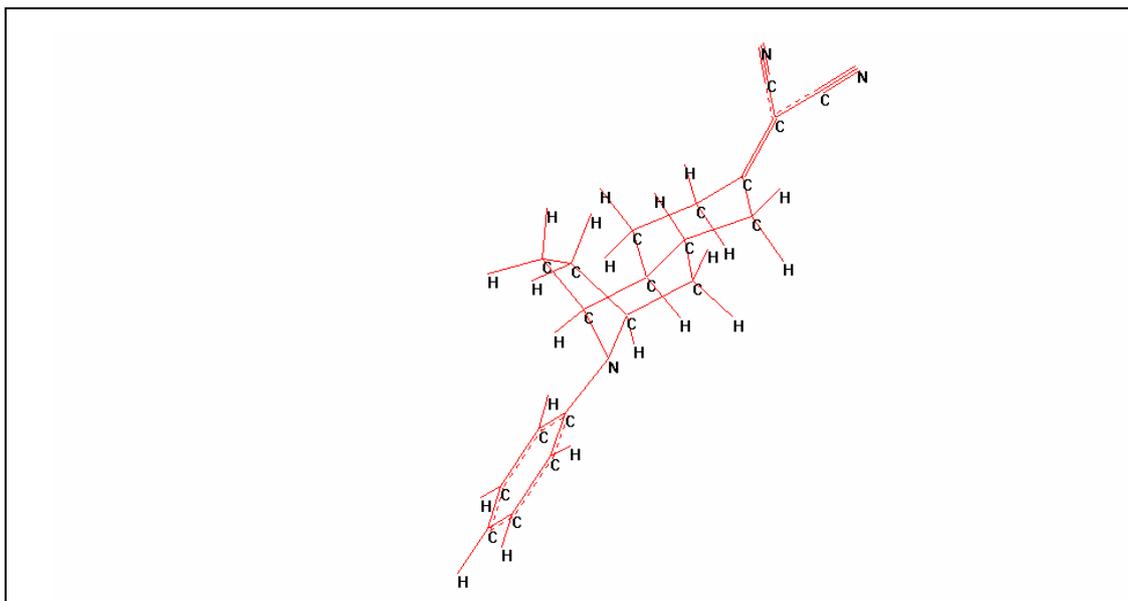
**Tabela 5.2.** Propriedades calculadas para as espécies apresentando dois anéis na ponte.

sistema	$\beta_0$	$\beta_{1064}$	$\gamma_0$	$\gamma_{1064}$	$\mu$ (D)	$\Delta_{H-L}$ (eV)	PI (eV)
<b>1D</b>	2	3,7	13,6	71,4	3,9	7,929	8,752
<b>2D</b>	2,5	4,4	13,6	62,3	4,4	8,048	8,831
<b>3D</b>	2,8	4,8	15,4	67,4	2,9	8,081	8,763

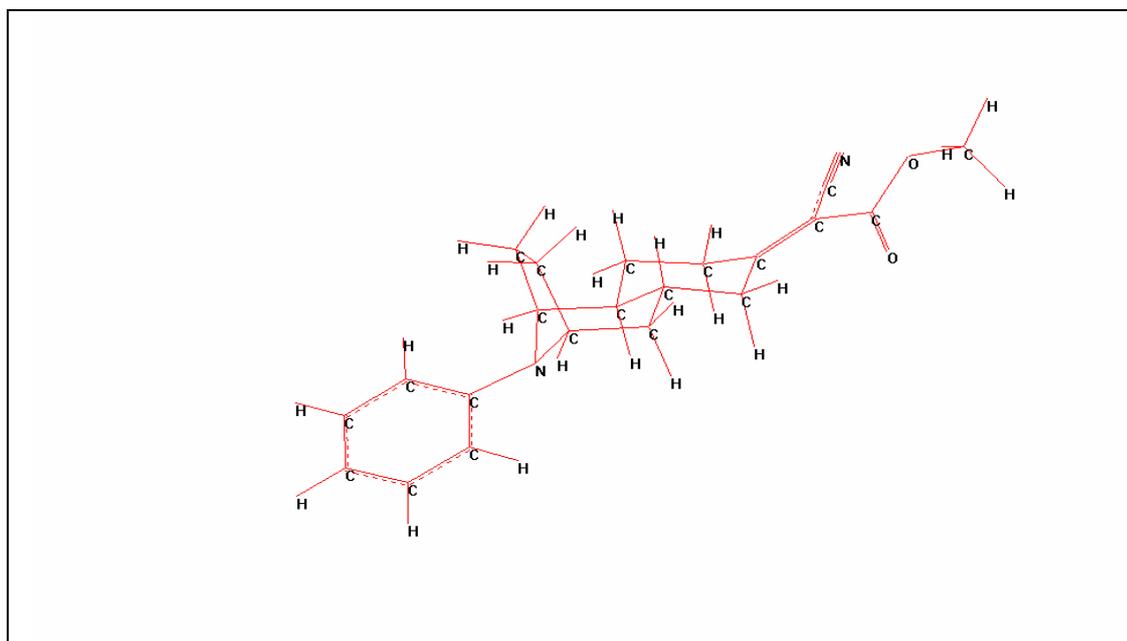
$\beta_0(10^{-30}$  esu) e  $\gamma_0(10^{-36}$  esu) são os valores estáticos,  $\beta_{1064} \cdot 10^{-30}$  esu ( $\gamma_{1064} \cdot 10^{-36}$  esu) é o valor relativo à SHG(EFISH) a 1064nm,  $\mu$  é o momento de dipolo do estado fundamental em Debye (D),  $\Delta_{H-L}$  é o *gap* de energia do Homo-Lumo em eletrôn-volt (eV), PI é o potencial de ionização.



**Figura 5.2.** Estrutura otimizada do sistema 1D.



**Figura 5.3.** Estrutura otimizada do sistema 2D.



**Figura 5.4.** Estrutura otimizada do sistema 3D.

Em razão da forte interação através da ligação observada nestas moléculas [6], esta investigação deve ser complementada através de estudos conformacionais. A relação entre a conformação e o valor da interação através da ligação, e conseqüente influência nas magnitudes das respostas não lineares, é importante para contribuir para o conhecimento do mecanismo envolvido em nível molecular.

## 5.2 – Conclusões

Concluimos que o aumento da extensão da ponte saturada, constituída de dois anéis e apresentando ligações exclusivamente saturadas, não conduz a um aumento significativo das respostas não lineares  $\beta$  e  $\gamma$ , em alguns casos até diminuem os valores destes parâmetros, demonstrando que estes sistemas  $D-\sigma-R$  têm comportamento diferente dos sistemas ( $D-\pi-R$ ), isto é, com pontes conjugadas. A otimização destas moléculas, em relação às hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ , pode ser realizada através da investigação de pares  $D/R$  mais eficientes.

## 5.3 – Referências

- [1] R.M. Hermant, N.A.C. Bakker, T. Scherer, B. Krijnen, J.W. Verhoeven, J. Am. Chem. Soc. **112**, 1214(1990).

- [2] B. Krijnen, H.B. Beverloo, J.W. Verhoeven, C.A. Reiss, K. Goubitz, D. Heijdenrijk, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 4433(1989).
- [3] W. Shuddenboom, B. Krijnen, J.W. Verhoeven, E.G.J. Staring, G.L.A Rikken, H. Oevering, *Chem. Phys. Lett.* **179**(1,2), 73(1991).
- [4] B. Krijnen, H.B. Beverloo, J.W. Verhoeven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **106**, 135(1987).
- [5] S. Depaemelaere, L. Viane, M. Van der Auweraer, F.C. de Schryver, R.M. Hermant, J.W. Verhoeven, *Chem. Phys. Lett.* **215**(6), 649(1993).
- [6] A.E. de A. Machado, *Dissertação de Mestrado, UFPE, Recife, 1996.*
- [7] J.-L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, B.M. Pierce, *Chem. Rev.* **94**, 243(1994).
- [8] D.R. Kanis, M.A. Ratner, T.J. Marks, *Chem. Rev.* **94**, 195(1994).
- [9] J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics, Materials, Physics and Devices*, Academic Press, Boston, 1994.
- [10] B. Champagne, B. Kirtman, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Ed. H. S. Nalwa, Academic Press, Volume 9, *Nonlinear Optical Materials*, 63-126, 2001.
- [11] S.P. Karna, M. Dupuis, *J. Comp. Chem.* **12**(4), 487(1991).
- [12] H. Sekino, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **85**, 976(1986).
- [13] J.J.P. Stewart, *MOPAC 93.00 Manual*, Fujitsu, Tokyo, 1993.
- [14] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902(1985).

# **CAPÍTULO 6**

## **ESTUDO DE OLIGÔMEROS DA ANILINA**

Os polímeros orgânicos são materiais promissores, e já têm encontrado uso em aplicações diversas [1-5]. Grupos multidisciplinares têm investigado estes compostos moleculares em razão de suas importantes propriedades mecânicas, ópticas e elétricas. Em adição, apresentam estabilidade química e térmica, associado a uma flexibilidade de processamento, que são fundamentais para a fabricação de dispositivos.

A polianilina é um polímero condutor de grande interesse em decorrência da variedade de propriedades químicas, eletroquímicas, e físicas apresentadas por esse material [6-12]. Através de apropriada inserção de íons na polianilina, obtém-se um conjunto amplo de estruturas químicas. Estes materiais apresentam propriedades mecânicas excelentes, com características ideais para fabricação de filmes finos, lâminas, fibras, filmes condutores transparentes, entre outros. A polianilina tem um potencial de aplicação no campo da óptica não linear, visto que apresenta uma magnitude elevada da segunda hiperpolarizabilidade [7,8,11,12].

Segundo a literatura, três formas neutras de estruturas químicas da polianilina são caracterizadas experimentalmente: a totalmente reduzida (leucoesmeraldina), a semi-oxidada (esmeraldina), e a totalmente oxidada (pernigralina) [6,7]. Estas

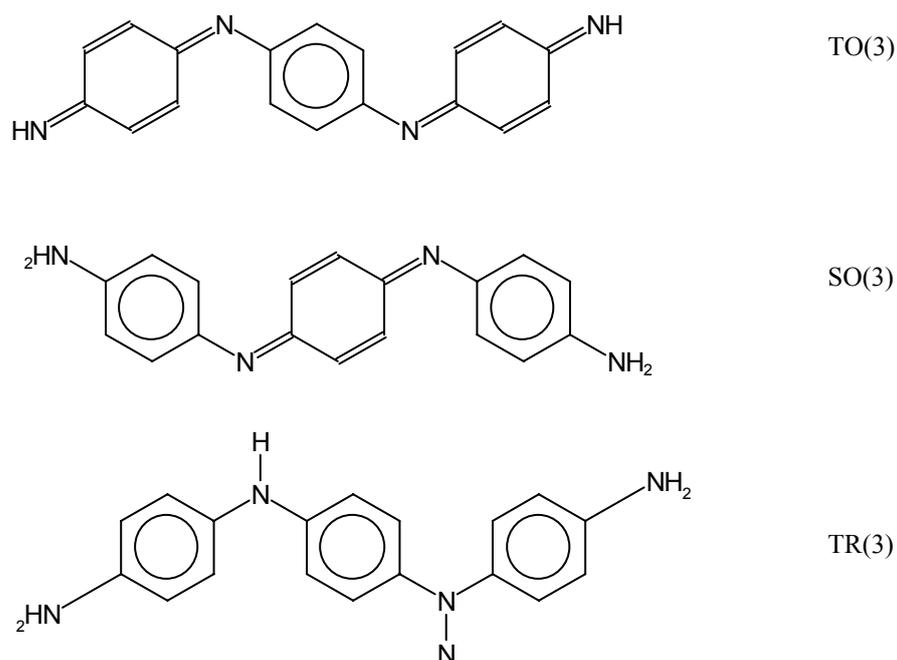
espécies têm sido investigadas teoricamente, através de métodos de química quântica [13-24].

A polianilina apresenta características importantes que são decorrentes da sua estereoeletrônica, por exemplo: a forma semi-oxidada, sob protonação do *N* imina, resulta em uma forma de sal com condutividade elétrica aumentada por cerca de treze ordens de magnitude a temperatura ambiente [5,7,10]. Através dos grupos funcionais amina e imina, a população dos elétrons- $\pi$  pode ser alterada, interferindo no mecanismo de polarização da molécula. A dopagem através do uso de prótons, ocorre sem alterar a população destes elétrons, contrastando com a dopagem usual [15]. O crescimento da geração de segundo harmônico foi observado na vizinhança da transição de isolante para metálico, via técnica eletroquímica, para a polianilina na forma de filme [9].

Como o hamiltoniano AM1 [25] foi parametrizado para os átomos de *C*, *N*, *O*, e *H*, resolvemos testar a metodologia para o cálculo das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  nas diferentes formas neutras da polianilina. Ressaltando o fato que a técnica TDHF [26] não considera o efeito do solvente, como já destacado nos capítulos 3 e 4, devemos investigar se é possível prever, ao menos qualitativamente, a seqüência observada experimentalmente quanto ao desempenho relativo às hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ .

Consideramos nesse trabalho, para o estudo teórico na fase gasosa, os oligômeros da anilina apresentando três e cinco anéis na cadeia. Os sistemas modelo são apresentados nas Figuras 6.1 e 6.2. Para funcionalizar os oligômeros da polianilina, de modo a otimizar os seus coeficientes não lineares, introduzimos os grupos *D* e *R*, onde o doador é o mais eficiente investigado neste trabalho, isto é,

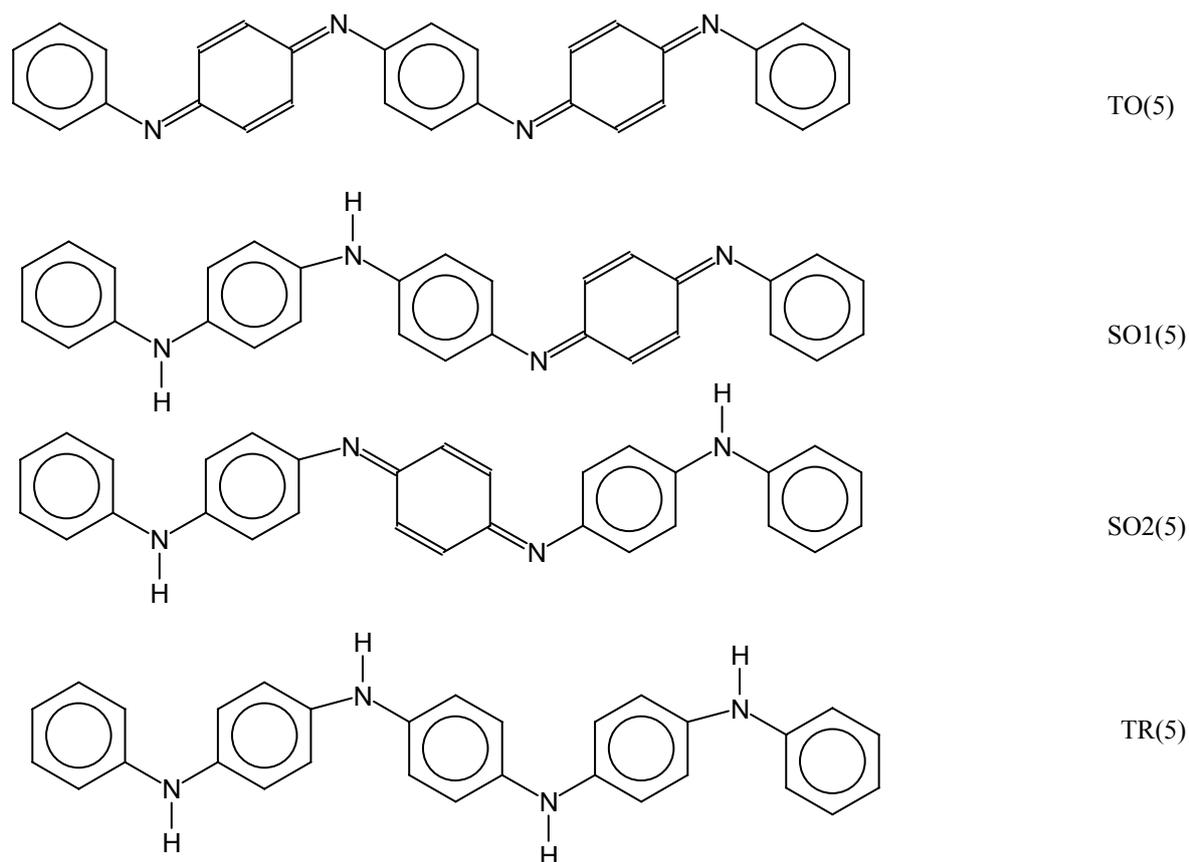
a fenilamina com o sítio de ligação através do heteroátomo *N*, e como receptor o grupo dicianoetenil ( $-C_4HN_2$ ).



**Figura 6.1.** Trímeros da anilina: espécie totalmente oxidada (TO), semi-oxidada (SO), totalmente reduzida (TR), o número 3 em parênteses indica a quantidade de anéis na estrutura química.

Os resultados mostram que os oligômeros são promissores em relação à resposta não linear  $\beta$ . Realizamos também, um breve estudo conformacional simulando as espécies com estruturas planas, apresentando cinco anéis na cadeia. Verificamos, através da metodologia AM1/TDHF, que a magnitude das

hiperpolarizabilidades está intrinsecamente relacionada com a estereoelétrica do oligômero.



**Figura 6.2.** Oligômeros da anilina: TO é a forma totalmente oxidada, TR é a forma totalmente reduzida, SO1 e SO2 são conformeros da forma semi-oxidada. O número em parênteses indica a quantidade de anéis na cadeia.

A forma neutra semi-oxidada do oligômero da anilina apresenta o maior valor da hiperpolarizabilidade  $\beta$ . Assim, modelamos novos sistemas moleculares dessa

forma, com a finalidade de otimizar este coeficiente não linear. Estes oligômeros apresentam potencial uso como material óptico não linear de segunda ordem em razão das magnitudes elevadas obtidas para a  $\beta$ .

Em relação à segunda hiperpolarizabilidade, vários grupos têm realizado a síntese para as diferentes formas da polianilina através de métodos distintos, e efetuado as respectivas medições experimentais em filmes e em solução [8,11,12]. Isto conduziu a uma maior qualidade do material, e em consequência, a um aumento da sua resposta não linear  $\gamma$  [7]. À forma semi-oxidada (SO) é atribuído o maior valor numérico deste parâmetro. Os resultados AM1/TDHF obtidos para a hiperpolarizabilidade  $\gamma$ , considerando os oligômeros modelo que apresentam três e cinco anéis na cadeia, foram concordantes com a seqüência observada experimentalmente.

Os resultados teóricos obtidos para a primeira hiperpolarizabilidade não reproduzem o comportamento observado para a polianilina em solução. Este parâmetro foi medido recentemente pelo grupo de pesquisa experimental em óptica não linear do Prof. D. V. Petrov, deste Departamento, que atribui à forma totalmente oxidada a maior resposta não linear  $\beta$ , através da técnica de espalhamento Hiper-Rayleigh [27]. Estudos experimentais e teóricos indicam que a forma totalmente oxidada possui um estado fundamental degenerado, como ocorre para o poliacetileno, e poderia ter aplicações em óptica não linear [6,15,16]. Este estado degenerado permitiria a formação de sólitons, isto é, conduziria a possibilidade de alcançar níveis eletrônicos novos dentro do *gap* originalmente proibido. Os resultados teóricos são concordantes em relação ao desempenho observado

experimentalmente apenas para a forma que apresenta a menor magnitude de  $\beta$ , isto é, o oligômero com a estrutura totalmente reduzida.

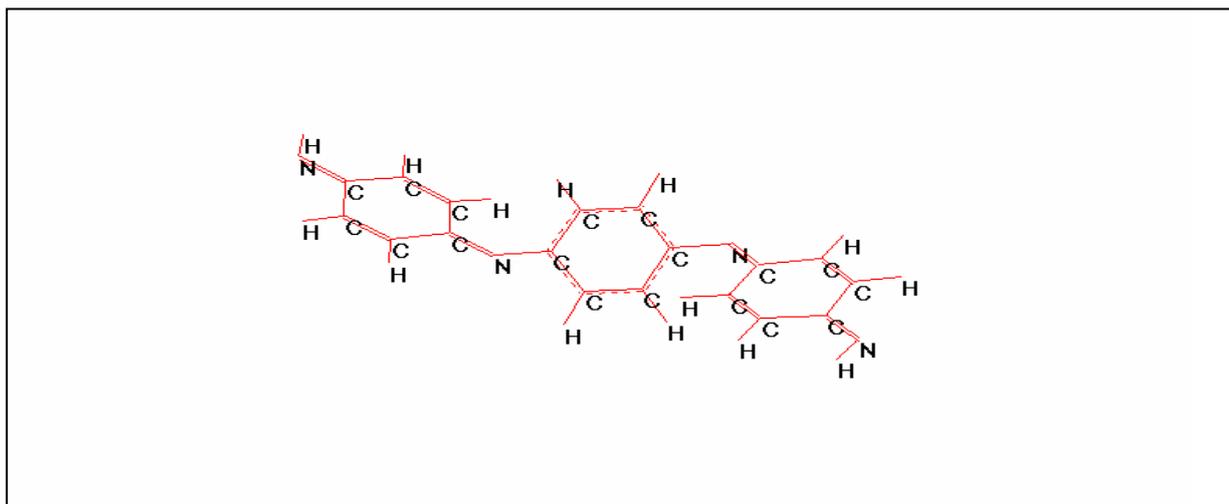
A polianilina tem a desvantagem de ser solúvel em um número reduzido de solventes, o que conduziu à investigação de oligômeros e derivados deste polímero [28-30]. Trabalho recente relata que os trímeros da anilina apresentam propriedades físico-químicas distintas da polianilina, podemos citar o aumento de solubilidade e a cristalização [28], que coloca estes sistemas em vantagem diante do polímero tendo em vista a fabricação de dispositivos. Derivados da polianilina têm sido investigados, resultando na otimização de suas propriedades ópticas e no aumento do limite de dano frente ao laser [29].

Devemos ter em mente as limitações da metodologia teórica, como não considerar o efeito do solvente, e a dimensão dos oligômeros modelados em relação ao polímero caracterizado experimentalmente. É crítico o papel do solvente nos valores medidos das hiperpolarizabilidades, como também a influência de fatores como as diferentes conformações do polímero, e a formação de ligações (pontes) de hidrogênio que são dependentes das condições de T, P, e concentração. Em adição, a possibilidade de transferência de carga intramolecular e intermolecular, os defeitos de cadeias, e as interações entre cadeias, podem conduzir a mudanças significativas nas magnitudes das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  [7,31-41]. Estes fenômenos estão relacionados com a estrutura química e as propriedades espectroscópicas da molécula, e também com a polaridade do solvente. Em geral, os solventes mais polares promovem o aumento da resposta não linear [31,32].

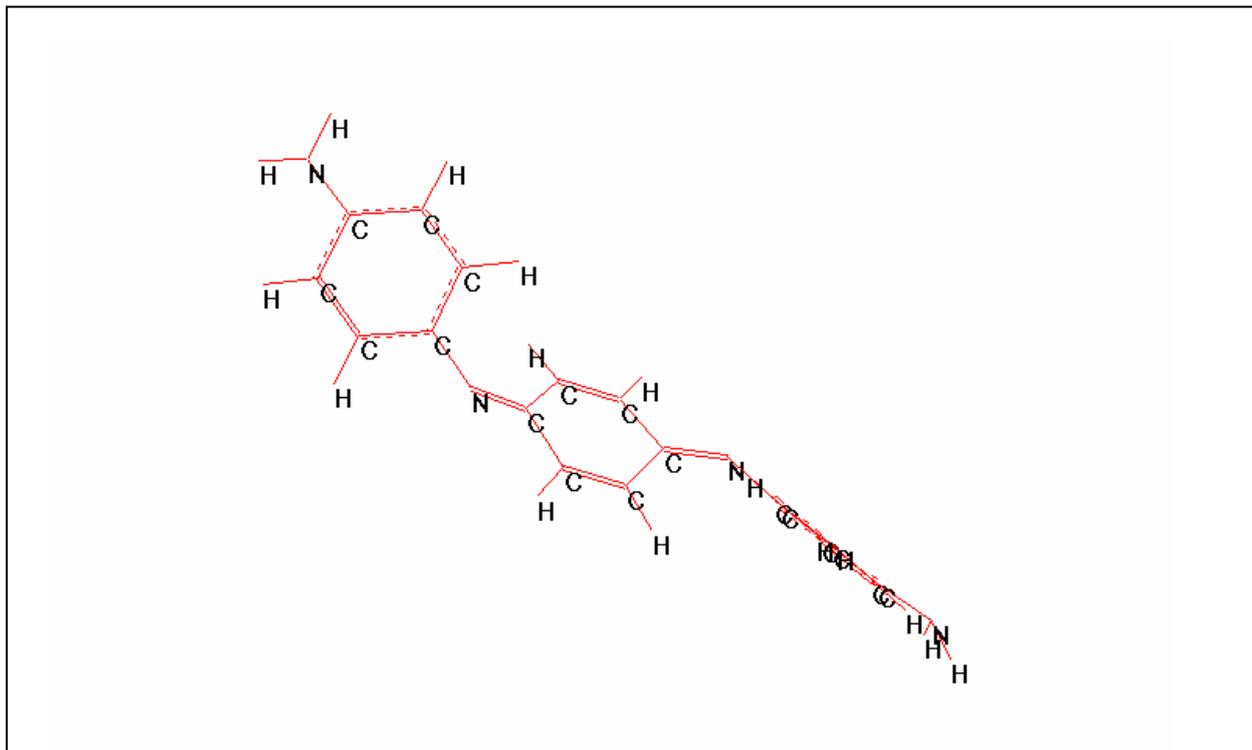
## 6.1 – Resultados e Discussões

### 6.1.1 – Oligômeros Modelo da Anilina

Apresentamos nas tabelas 6.1 e 6.2, os resultados AM1/TDHF obtidos para a  $\beta$  e  $\gamma$  dos oligômeros modelados, apresentando três e cinco anéis na cadeia, referentes às três formas neutras da polianilina (Figuras 6.1 e 6.2): a totalmente oxidada (TO), a semi-oxidada (SO), e a totalmente reduzida (TR). Também são citados os valores calculados do momento de dipolo no estado fundamental ( $\mu$ ), do *gap* de energia do Homo-Lumo ( $\Delta_{H-L}$ ), e do potencial de ionização (PI). Nas Figuras 6.3, 6.4 e 6.5, são apresentadas as estruturas otimizadas dos trimeros da anilina investigados.



**Figura 6.3.** Estrutura otimizada do trimeros da anilina na forma totalmente oxidada.



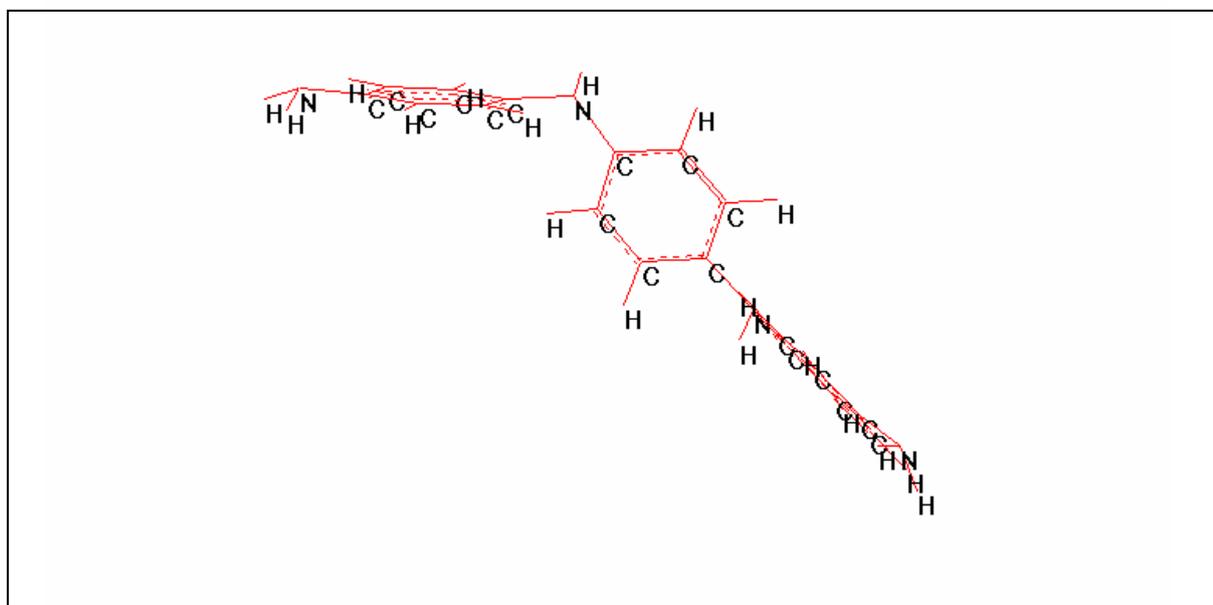
**Figura 6.4.** Estrutura otimizada do trímero da anilina na forma semi-oxidada.

Segundo a literatura, observa-se uma diferença acentuada em relação a  $\chi^{(3)}$  para as três formas da polianilina a baixa energia de bombeamento (0,1 eV), mas à medida que aumenta a energia (1,3 eV) ocorre uma diminuição acentuada, resultando em uma diferença não relevante [11]. Neste experimento, os filmes transparentes utilizados como amostra, foram preparados com contra-íons.

**Tabela 6.1.** Propriedades calculadas para os oligômeros modelo apresentando 3 anéis na cadeia.

<b>sistema</b>	$\beta_0(10^{-30} \text{ esu})$	$\beta_{1064}(10^{-30} \text{ esu})$	$\gamma_0(10^{-36} \text{ esu})$	$\mu$ (D)	$\Delta_{\text{H-L}}$ (eV)	PI (eV)
<b>TO(3)</b>	2	5	179	2,5	7,27	8,72
<b>SO(3)</b>	14	53	186	2,6	6,91	8,08
<b>TR(3)</b>	3	7	65	0,4	7,29	7,57

$\beta_0(\gamma_0)$  é o valor estático,  $\beta_{1064}$  é o valor a 1064 nm(SHG),  $\mu$  é o momento de dipolo no estado fundamental em Debye (D),  $\Delta_{\text{H-L}}$  é o *gap* de energia do Homo-Lumo em eletrônvolt (eV), PI é o potencial de ionização.



**Figura 6.5.** Estrutura otimizada do trímero da anilina na forma totalmente reduzida.

Enquanto para  $\gamma$ , os resultados da metodologia AM1/TDHF referentes aos oligômeros modelo considerados reproduzem a tendência experimental, no caso de  $\beta$ , a seqüência obtida para as três formas da polianilina não é concordante. Isto é, o resultado teórico indica que a forma semi-oxidada deve exibir a maior magnitude da hiperpolarizabilidade  $\beta$ , ao contrário do obtido experimentalmente que confere a forma totalmente oxidada do polímero o mais alto valor [27].

**Tabela 6.2.** Propriedades calculadas para os oligômeros modelo apresentando 5 anéis na cadeia.

<b>sistema</b>	$\beta_0(10^{-30}\text{esu})$	$\beta_{1064}(10^{-30}\text{esu})$	$\gamma_0(10^{-36}\text{esu})$	$\mu$ (D)	$\Delta_{\text{H-L}}$ (eV)	PI (eV)
<b>TO(5)</b>	0,6	6	469	2,6	7,041	8,587
<b>SO1(5)</b>	23	141	345	1,6	6,616	7,964
<b>SO2(5)</b>	5	23	500	0,9	6,761	8,061
<b>TR(5)</b>	0	0	192	0	7,681	7,813

$\beta_0(\gamma_0)$  é o valor estático,  $\beta_{1064}$  é o valor a 1064 nm(SHG),  $\mu$  é o momento de dipolo no estado fundamental em Debye(D),  $\Delta_{\text{H-L}}$  é o *gap* de energia do Homo-Lumo em eletrônvolt(eV), PI é o potencial de ionização.

A discordância entre a previsão teórica e o comportamento experimental de  $\beta$ , pode ser decorrente de problemas inerentes à metodologia usada. Além disso, o efeito do solvente, as condições experimentais de T, P e concentração, a presença

de impurezas, e as mudanças conformacionais entre outros, podem influenciar no valor da magnitude da resposta não linear  $\beta$ . Novos experimentos devem ser realizados, utilizando solventes com diferentes propriedades físico-químicas, para ratificar ou não a seqüência obtida quanto ao desempenho das espécies em relação à  $\beta$ . Também é importante, a realização da medição de segundo harmônico através de outras técnicas. Para a segunda hiperpolarizabilidade, relativa aos oligômeros contendo três anéis na cadeia, estes fatores de ordem teórica ou experimental não causaram interferência. Os resultados AM1/TDHF relativos ao vácuo, qualitativamente reproduziram a seqüência relativa ao ordenamento quanto ao desempenho das formas da polianilina, tanto em solução como em filmes [8,11,12]. Portanto, demonstrou-se que o trímero modelo é adequado para descrever o comportamento da hiperpolarizabilidade  $\gamma$  da polianilina. Recente trabalho teórico, através de cálculos analíticos exatos e comparação com dados experimentais de transição UV-Visível, sugere que a unidade trimérica com terminação amina, pode ser o cromóforo eletrônico responsável pelas propriedades observadas da polianilina [24].

Quando aumentamos o tamanho do oligômero, de modo a apresentar cinco anéis na cadeia, a forma semi-oxidada também apresenta a maior magnitude da primeira hiperpolarizabilidade. Em relação à  $\gamma$ , as espécies SO e TO apresentam desempenhos similares, embora a magnitude da segunda hiperpolarizabilidade da forma semi-oxidada seja um pouco superior a da forma totalmente oxidada. Estes resultados indicam que a resposta não linear é intrinsecamente relacionada à estereo-eletrônica do oligômero. A conformação ou distribuição de conformações, é

um fator determinante no valor da resposta não linear, conforme tem sido observado experimentalmente, e relatado na literatura para este material [42-43].

Verificamos através da metodologia AM1/TDHF, que os resultados obtidos para os sistemas oligoméricos dependem sensivelmente das estruturas iniciais submetidas aos cálculos. A caracterização experimental, e o estudo teórico usando métodos semi-empíricos de uma série de derivados *D/R* do estilbeno, demonstrou a influência da rotação de anéis de moléculas orgânicas nos valores de  $\beta$  [40]. Assim, para uma determinação mais realista do valor numérico da hiperpolarizabilidade deve ser considerada a contribuição de cada conformero rotacional coexistindo em solução.

**Tabela 6.3.** Propriedades calculadas para os oligômeros com estruturas planas, apresentando 5 anéis na cadeia.

<b>sistema</b>	$\beta_0(10^{-30} \text{ esu})$	$\beta_{1064}(10^{-30} \text{ esu})$	$\gamma_0(10^{-36} \text{ esu})$	$\mu$ (D)	$\Delta_{H-L}$ (eV)	PI (eV)
<b>PTO(5)</b>	3	31	1179	0,6	7,041	8,336
<b>PSO1(5)</b>	59	509	666	1	6,375	7,676
<b>PSO2(5)</b>	3	24	955	0,5	6,392	7,791
<b>PTR(5)</b>	1	2	282	0	7,263	7,303

$\beta_0$  ( $\gamma_0$ ) é o valor estático,  $\beta_{1064}$  é o valor a 1064 nm (SHG),  $\mu$  é o momento de dipolo no estado fundamental em Debye (D),  $\Delta_{H-L}$  é o *gap* de energia do Homo-Lumo em eV, PI é o potencial de ionização.

Para obter informação sobre o efeito da estereoeletrônica do sistema oligomérico na magnitude das respostas não lineares  $\beta$  e  $\gamma$ , realizamos rotações nos componentes de cada oligômero apresentando cinco anéis na cadeia, a partir da estrutura completamente otimizada até obter os confôrmeros com estruturas planas. Estes sistemas são denotados como PTO, PSO1 e PSO2, e PTR. A diferença de energia destas estruturas congeladas em relação às respectivas estruturas totalmente otimizadas é de 7,634 eV para a PTO, 7,803 eV para a PSO1, 6,640 eV para a PSO2 e 9,750 eV para a PTR.

Analisando os valores estáticos relatados na tabela 6.3, podemos verificar que as magnitudes de  $\gamma$  aumentam por mais de duas vezes para as espécies TO e SO, resultado do aumento da ressonância na estrutura plana e redução do *gap* de energia do Homo-Lumo. Estas são as maiores  $\gamma$  estáticas obtidas em relação a todos os oligômeros modelados neste trabalho. Apenas para a espécie totalmente reduzida não se verificou um aumento significativo de  $\beta$ , o que pode ser atribuído à estrutura simétrica deste oligômero. Todavia, ocorreu um acréscimo de quase 50% no valor da hiperpolarizabilidade  $\gamma$  deste oligômero.

O ordenamento relativo à segunda hiperpolarizabilidade é modificado, exceto para a espécie totalmente reduzida que permanece com o menor desempenho, ocorrendo uma inversão entre a forma semi-oxidada e a totalmente oxidada, passando esta última a apresentar a maior resposta não linear  $\gamma$ .

Aumentando o número de anéis na cadeia de três para cinco anéis, verificamos o abaixamento do valor do *gap* de energia do Homo-Lumo, ocorrendo ainda mais redução deste *gap*, quando abordamos os sistemas com estruturas

planas. Para estas espécies, também estão associados os menores valores de potenciais de ionização e de momentos de dipolo no estado fundamental.

### 6.1.2 – Oligômeros Funcionalizados da Anilina

O grupo doador *D* mais eficiente investigado neste trabalho foi introduzido nos oligômeros da anilina, isto é, a fenilamina com o sítio de ligação não usual. O grupo dicianoetenil ( $-C_4HN_2$ ) foi selecionado como o receptor de elétron. Os resultados para os trímeros substituídos são relatados na tabela 6.4. As estruturas dos oligômeros *D-R* foram completamente otimizadas e são angulares.

Examinando as tabelas 6.1 e 6.4, ao compararmos os valores obtidos para os trímeros substituídos com os referentes aos oligômeros não funcionalizados, verificamos que a polarização através dos grupos *D* e *R* contribui para um aumento significativo em ambas as respostas  $\beta$  e  $\gamma$ , para todas as formas dos oligômeros modelo. Os valores dos momentos de dipolo no estado fundamental das espécies *D/R* são maiores, enquanto os valores do *gap* de energia do Homo-Lumo diminuem significativamente. Por sua vez, ocorre um aumento no valor do potencial de ionização. A elevação do valor do potencial de ionização pela presença de grupos *D/R* tem sido relatado na literatura, e a princípio aumenta a estabilidade química relativa a reações de oxidação do oligômero [30].

Os sistemas funcionalizados D-SO-R(3), D-TO-R(3) e D-TR-R(3) apresentam valores elevados de  $\beta$  (tabela 6.4). No caso do sistema D-TR-R(3), a funcionalização

deste sistema resultou no crescimento significativo da hiperpolarizabilidade  $\beta$  (tabelas 6.1, 6.2 e 6.4). Portanto, um aumento do número de anéis nestes sistemas funcionalizados, poderá conduzir para a otimização dos coeficientes não lineares  $\beta$  e  $\gamma$ . A espécie D-TO-R(3) apresenta um desempenho similar ao D-SO-R(3), considerando os valores estáticos de  $\beta$ . A forma D-SO-R(3) apresenta uma magnitude de  $\beta$  elevada a 1064 nm, mas é inferior ao valor obtido para o sistema com estrutura plana desta espécie com 5 anéis na cadeia, como pode ser observado nas tabelas 6.3 e 6.4.

**Tabela 6.4.** Trímeros da anilina funcionalizados com os grupos fenilamina e dicianoetenil.

<b>sistema</b>	$\beta_0$ ( $10^{-30}$ esu)	$\beta_{1064}$ ( $10^{-30}$ esu)	$\gamma_0$ ( $10^{-36}$ esu)	$\mu$ (D)	$\Delta_{H-L}$ (eV)	PI (eV)
<b>D-TO-R(3)</b>	29	187	247	5,8	6,83	8,838
<b>D-SO-R(3)</b>	31	227	389	7,8	6,63	8,278
<b>D-TR-R(3)</b>	18	68	102	8,1	7,32	8,044

$\beta_0(\gamma_0)$  é o valor estático,  $\beta_{1064}$  é o valor a 1064 nm (SHG),  $\mu$  é o momento de dipolo no estado fundamental em Debye(D),  $\Delta_{H-L}$  é o *gap* de energia do Homo-Lumo em eletrônvolt (eV), PI é o potencial de ionização.

Em relação a todos os sistemas modelados, veja as tabelas 6.1, 6.2, 6.3, e 6.4, verificamos que os maiores valores da segunda hiperpolarizabilidade são referentes aos sistemas simulados com estruturas planas, contendo cinco anéis na

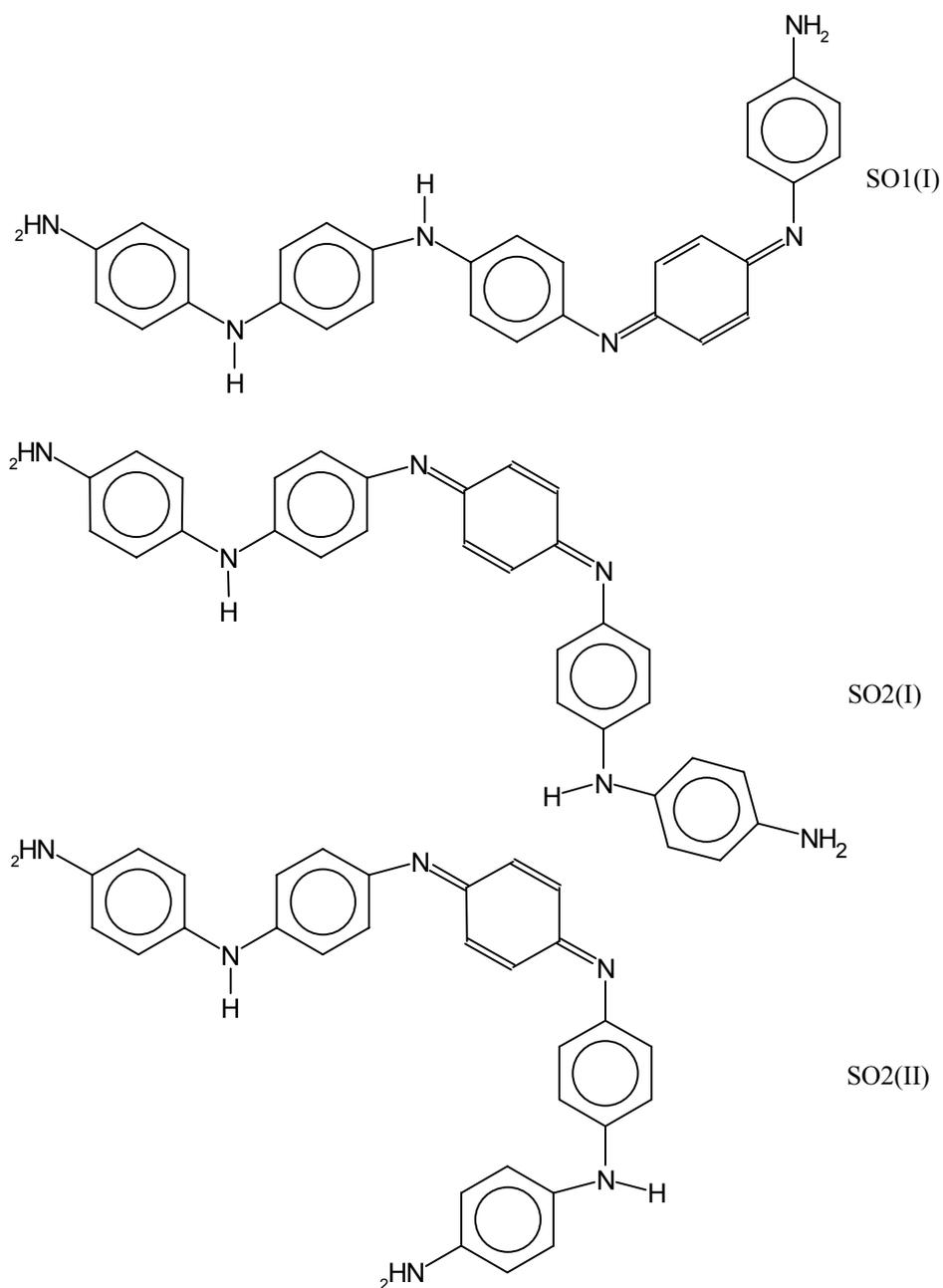
cadeia. Também, o maior valor da hiperpolarizabilidade  $\beta$  é relativo ao sistema com estrutura plana, o PSO1(5). O aumento da ressonância e a redução do *gap* de energia do Homo-Lumo, observado para estes sistemas com estruturas planas, contribuem para o melhor desempenho destas espécies em relação a todos os sistemas investigados.

### 6.1.3 – Oligômeros da Forma Semi-Oxidada com a $\beta$ Otimizada

Os resultados AM1/TDHF indicam que a espécie semi-oxidada tem a maior resposta não linear  $\beta$ . Desse modo modelamos os confôrmeros: SO1(I), SO2(I) e SO2(II), contendo 5 anéis na cadeia (Figura 6.6). Suas estruturas foram completamente otimizadas, e são angulares. Na tabela 6.5, apresentamos as magnitudes das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  calculadas, também são relatados os valores do momento de dipolo no estado fundamental ( $\mu$ ), do *gap* de energia do Homo-Lumo ( $\Delta_{H-L}$ ), e do potencial de ionização (PI).

Os valores para as hiperpolarizabilidades  $\beta$  são altos, mas menores que o referente à espécie com estrutura plana (PSO1(5)) (tabela 6.3). Para a hiperpolarizabilidade  $\gamma$ , os valores obtidos também são inferiores aos obtidos para os sistemas com estruturas planas (tabela 6.3).

Em adição, para verificar o efeito da estereoeletrônica dos oligômeros da forma semi-oxidada nos valores dos coeficientes não lineares, realizamos rotações



**Figura 6.6.** Isômeros conformacionais da forma semi-oxidada.

nos anéis das estruturas completamente otimizadas dos sistemas SO1(5) e SO2(5), para obter os isômeros com estruturas planas. Os resultados teóricos para as hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  desses sistemas são apresentados na tabela 6.6, como

também para o momento de dipolo no estado fundamental, o *gap* de energia do Homo-Lumo e o potencial de ionização. Todas essas espécies com estruturas planas exibem valores da primeira hiperpolarizabilidade elevados, embora menores que a magnitude da espécie apresentando também estrutura plana, o PSO1(5). Os valores obtidos da  $\gamma$  estática, embora sejam altos, são inferiores aos referentes para os sistemas com estruturas planas relatados na tabela 6.3.

**Tabela 6.5.** Propriedades calculadas para as espécies semi-oxidadas contendo 5 anéis na cadeia.

<b>sistema</b>	$\beta_0 (10^{-30} \text{ esu})$	$\beta_{1064} (10^{-30} \text{ esu})$	$\gamma_0 (10^{-36} \text{ esu})$	$\mu$ (D)	$\Delta_{H-L}$ (eV)	PI (eV)
<b>SO1(I)</b>	26	168	358	2,9	6,59	7,908
<b>SO2(I)</b>	19	92	403	3,6	6,76	8,092
<b>SO2(II)</b>	20	98	368	3,7	6,77	8,071

$\beta_0(\gamma_0)$  é o valor estático,  $\beta_{1064}$  é o valor a 1064 nm(SHG),  $\mu$  é o momento de dipolo no estado fundamental em Debye(D),  $\Delta_{H-L}$  é o *gap* de energia do Homo-Lumo em eletrônvolt (eV), PI é o potencial de ionização.

Como a funcionalização dos oligômeros apresentando três anéis na cadeia resultou no aumento das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ , introduzimos o grupo receptor dicianoetenil na extremidade da cadeia das estruturas semi-oxidadas. Os valores das propriedades calculadas para estas espécies, cujas geometrias foram completamente otimizadas, são relatados na tabela 6.7. A comparação destes

resultados com àqueles relativos aos oligômeros não funcionalizados (tabela 6.5), contendo também cinco anéis na cadeia, mostra um aumento significativo para os valores das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ . Portanto, a modificação estrutural, é uma eficiente estratégia em direção a otimização das respostas não lineares  $\beta$  e  $\gamma$ .

**Tabela 6.6.** Propriedades calculadas para as espécies semi-oxidadas com estruturas planas contendo 5 anéis na cadeia.

<b>sistema</b>	$\beta_0(10^{-30}$ esu)	$\beta_{1064}(10^{-30}$ esu)	$\gamma_0(10^{-36}$ esu)	$\mu$ (D)	$\Delta_{H-L}$ (eV)	PI (eV)
<b>PSO1(I)</b>	55	487	591	2,9	6,37	7,690
<b>PSO2(I)</b>	40	318	718	4,3	6,40	7,824
<b>PSO2(II)</b>	36	296	577	3,9	6,41	7,838

$\beta_0(\gamma_0)$  é o valor estático,  $\beta_{1064}$  é o valor a 1064 nm(SHG),  $\mu$  é o momento de dipolo no estado fundamental em Debye (D),  $\Delta_{H-L}$  é o *gap* de energia do Homo-Lumo em eletrônvolt (eV), PI é o potencial de ionização.

A polarização dos confôrmeros da forma semi-oxidada, através do grupo *R* resultou em valores elevados de  $\beta$ . Estes sistemas equivalem a oligômeros de quatro anéis, funcionalizados com a fenilamina e o dicianoetenil, como doador e receptor, respectivamente. Os resultados para os sistemas SO1-*R* e SO1(I)-*R* (tabela 6.7) apresentam magnitudes da mesma ordem que os obtidos para o sistema com estrutura plana, e não funcionalizado, o PSO1(5). Podemos concluir que um forte par *D/R* pode suplantar o efeito da ressonância, presente em maior extensão em espécies com estruturas planas. A funcionalização dos oligômeros da anilina é

uma estratégia adequada para promover a otimização dos coeficientes não lineares. Estes sistemas modelados, têm magnitudes da  $\beta$  de mesma ordem de grandeza de moléculas orgânicas citadas na literatura recente, como a de complexos metálicos da bipyridila [44], derivados *D/R* da 2-pirazolina [45] e do benzopirânico [46], entre outros.

**Tabela 6.7.** Propriedades calculadas das espécies semi-oxidadas funcionalizadas contendo 5 anéis na cadeia.

<b>sistema</b>	$\beta_0$ ( $10^{-30}$ esu)	$\beta_{1064}$ ( $10^{-30}$ esu)	$\gamma_0$ ( $10^{-36}$ esu)	$\mu$ (D)	$\Delta_{H-L}$ (eV)	PI (eV)
<b>SO1-R</b>	52	340	533	6,6	6,44	7,980
<b>SO1(I)-R</b>	55	373	551	5,6	6,32	8,003
<b>SO2(I)-R</b>	31	168	492	5,0	6,75	8,243
<b>SO2(II)-R</b>	20	113	472	5,1	6,75	8,217

*R* é o grupo dicianoetenil ( $-C_4HN_2$ ),  $\beta_0$  ( $\gamma_0$ ) é o valor estático,  $\beta_{1064}$  é o valor a 1064 nm (SGH),  $\mu$  é o momento de dipolo no estado fundamental em Debye (D),  $\Delta_{H-L}$  é o *gap* de energia do Homo-Lumo em eV, PI é o potencial de ionização.

## 6.2 – Conclusões

Em relação à hiperpolarizabilidade  $\gamma$ , os resultados para a série não funcionalizada constituída de três anéis, foram satisfatórios, atribuindo a maior resposta à espécie SO, como também a ordem das espécies quanto ao

desempenho desta resposta não linear:  $SO > TO > TR$ . Estes resultados estão em concordância com a tendência experimental observada, e relatada na literatura, para a amostra da polianilina em solução ou na forma de filme [8,11,12]. Enquanto para o oligômero com cinco anéis na cadeia, as espécies SO e TO passam a exibir desempenhos similares em relação à  $\gamma$ . Estes resultados mostram a influência da estereoelétrica dos sistemas oligoméricos nos valores dos coeficientes não lineares. Grupos experimentais têm investigado o efeito conformacional, e demonstrado ser este um fator determinante dos valores dos coeficientes não lineares [42,43].

Ao polarizar os oligômeros da anilina, apresentando três anéis na cadeia, via grupos *D/R*, favorece-se o aumento das hiperpolarizabilidades  $\gamma$  para todas as espécies consideradas. A forma *D-TR-R* se mantém com o menor valor das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ . Para a resposta não linear  $\beta$ , em contraste com a série não funcionalizada, a diferença entre as formas *D-SO-R* e *D-TO-R* se reduz, quando se considera o caso estático, de modo que passam a exibir valores similares, porém são mais altos. A espécie TR tem um elevado crescimento para esta resposta não linear, embora permaneça com o menor desempenho em relação às outras formas.

Os oligômeros derivados da forma semi-oxidada, contendo o grupo receptor  $-C_4HN_2$ , apresentam a hiperpolarizabilidade  $\beta$  dinâmica com valores da magnitude similares aos observados para os sistemas modelo com estruturas planas. Estes resultados demonstram que pares *D/R* mais poderosos podem suplantar o efeito de ressonância, que está presente em maior extensão nos sistemas com estruturas planas.

Para as séries investigadas dos oligômeros apresentando 3 e 5 anéis na

cadeia, a metodologia AM1/TDHF [25,26] prevê para  $\beta$  um comportamento diferente do experimental, isto é, à espécie totalmente oxidada é atribuída a maior primeira hiperpolarizabilidade [27]. Para uma análise mais completa, o efeito do solvente e a presença do campo externo forte, devem ser considerados. Em adição, a presença de impurezas e/ou espécies químicas na solução pode influenciar significativamente o valor da hiperpolarizabilidade de cada espécie. Mais experimentos, alterando as características do solvente e condições de temperatura, pressão e concentração, como também usando diferentes frequências fundamentais de incidência do laser, devem ser realizados. Assim, poderá complementar este estudo, estabelecendo a seqüência relativa à  $\beta$  quanto ao desempenho das diferentes formas da polianilina. Estudos teóricos de defeitos conformacionais indicam que para os compostos apresentando cargas são associadas as maiores não linearidades [47]. A medição recente, via espalhamento Hiper-Rayleigh da polianilina, não corrobora esta previsão teórica, pois a espécie SO com carga, apresenta uma  $\beta$  menor que a forma TO neutra [27]. Todavia, essas medidas foram realizadas considerando diferentes solventes. Além dos fatores experimentais, problemas intrínsecos à metodologia AM1/TDHF [25-26] utilizada devem ser considerados na racionalização das diferenças observadas para as espécies investigadas quanto ao desempenho relativo à  $\beta$ .

Embora as conformações com estruturas planas (congeladas) não tenham sido completamente otimizadas, elas mostram a importância da dimensionalidade e estereoeletrônica no desempenho de cada espécie da polianilina em relação às respostas não lineares  $\beta$  e  $\gamma$ . Os confôrmeros com estruturas planas investigados, que apresentaram valores elevados de ambas  $\beta$  e  $\gamma$ , podem ser sintetizados via rota

sintética estereoseletiva. Em adição, podem ser orientados através de campo elétrico para alcançar magnitudes ainda maiores da  $\beta$  [48].

Estudos mais rigorosos para a otimização de geometrias, usando métodos *ab initio* e DFT, devem ser realizados para completar esta investigação, já que os resultados teóricos para as magnitudes de  $\beta$  e  $\gamma$ , obtidos pela metodologia AM1/TDHF, mostram-se sensíveis à estrutura inicial selecionada. A correlação eletrônica é também importante para a obtenção de valores das hiperpolarizabilidades mais exatos [7,31,49]. Em adição, esses métodos devem ser utilizados para investigar as relações entre os parâmetros do tipo estrutural-eletrônico e o valor da magnitude da hiperpolarizabilidade  $\beta$  ou  $\gamma$ . De modo a contribuir para um conhecimento mais abrangente, e conseqüentemente para o desenvolvimento de novos materiais com as respostas não lineares maximizadas.

Os resultados AM1/TDHF demonstram que os oligômeros da anilina apresentam potencial aplicação como material óptico não linear de segunda ordem. Para complementar esta investigação é fundamental a realização da síntese dos oligômeros que apresentam os valores mais altos de  $\beta$ , e a medição dos respectivos coeficientes não lineares.

### 6.3 – Referências

- [1] E. Smela, O. Inganäs, I. Lundström, Science, **268**, 1735 (1995).
- [2] A.G. MacDiarmid, Synth. Met. **84**, 27 (1997).

- [3] G.M. Tsivgoulis, J.M. Lehn, *Adv. Mater.* **9**, 627 (1997).
- [4] C. Halvorson, A. Hays, B. Kraabel, R. Wu, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science*, **265**, 1215 (1994).
- [5] W.E. Moerner, A. Grunnet-Jepsen, C.L. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **27**, 585 (1997).
- [6] A.G. MacDiarmid, J.-C. Chiang, M. Halpern, W.-S. Huang, S.-L. Mu, N.L.D. Somasiri, W. Wu, S.I. Yaniger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 173 (1985).
- [7] J.L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, *Chem.Rev.* **94**(1), 243 (1994).
- [8] J.A. Osaheni, S.A. Jenekhe, H. Vanherzeele, J.S. Meth. Y. Sun, A.G. MacDiarmid, *J. Phys. Chem.* **96**, 2830 (1992).
- [9] O. Aktsipetrov, A. Ermushev, A. Petukhov, L. Daikhin, M. Levi, V. Vereta, *Synth. Met.* **54**, 327 (1993).
- [10] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, *Synth. Met.* **48**, 91 (1992).
- [11] C. Halvorson, Y. Cao, D. Moses, A. Heeger, *Synth. Met.* **56**, 3941 (1993).
- [12] G.S. Maciel, C.B. Araújo, R.R.B. Correia, W.M. de Azevêdo, *Opt. Comm.* **157**, 187 (1998).
- [13] T.R.M. Sales, C.P. de Melo, M.C. dos Santos, *Synth. Met.* **41-43**, 3751 (1991).
- [14] D.S. Boudreaux, R.R. Chance, J.F. Wolf, L.W. Shacklette, J.L. Brédas, B. Thémans, J.M. André, R. Silbey, *J. Chem Phys.* **85**(8), 1986.
- [15] M.C. dos Santos, J.L. Brédas, *Synth. Met.* **29**, E321 (1989).
- [16] M.C. dos Santos, J.L. Brédas, *Phys. Rev. Lett.* **62**(21), 2499 (1989).
- [17] M.E. Vaschetto, A.P. Monkman, M. Springborg, *J. Molec. Struct. (Theochem)* **468**, 181 (1999).

- [18] C.H. Choi, M. Kertesz, M.-I. Boyer, M. Cochet, S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, *Chem. Mat.* **11**, 855(1999); *Macromolecules* **30**, 620 (1997).
- [19] D.S. Galvão, D.A. dos Santos, B. Laks, C.P. de Melo, M.J. Caldas, *Synth. Met.* **63**, 786 (1989).
- [20] Z.T. de Oliveira, M.C. dos Santos, *Chem. Phys.* **260**, 95 (2000).
- [21] J. Libert, J. Cornil, D.A. dos Santos, J.L. Brédas, *Phys. Rev. B*, **56**(14), 8638 (1997).
- [22] M. Cochet, G. Lourarn, S. Quillard, M.I. Boyer, J.P. Buisson, S. Lefrant, *J. Raman Spectrosc.* **31**, 1029 (2000).
- [23] O. Kwon, M.L. Mckee, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1686 (2000).
- [24] L.T. Sein Jr., Y. Wei, T. Duong, M.D. Kemmerer, S.A. Jansen. *Int. J. Quantum Chem.* **75**, 623 (1999).
- [25] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
- [26] S.P. Karna, M. Dupuis, *J. Comp. Chem.* **12**(4), 487 (1991).
- [27] E.H.L. Falcão, W.A. de Menezes, D.V. Petrov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, em impressão.
- [28] L.T. Sein Jr., Y. Wei, S.A. Jansen, *J. Phys. Chem. A* **104**, 11371 (2000); *Synth. Met.* **108**, 101 (2000).
- [29] F. Fitrilawati, M.O. Tjia, *Opt. Mat.* **16**, 361 (2001).
- [30] M.E. Vaschetto, B.A. Retamal, *J. Phys. Chem. A* **101**, 6945 (1997).
- [31] D.R. Kanis. M.A. Ratner, T.J. Marks, *Chem. Rev.* **94**(1), 195 (1994).
- [32] B.F. Levine, C.G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **65**(6), 2429 (1976); **69**(12), 5240 (1978).

- [33] B. Champagne, B. Mennucci, M. Cossi, R. Cammi, J. Tomasi, Chem. Phys, **238**,153 (1998).
- [34] C.P. de Mello, B. Kirtmann, Braz. J. Phys. **24**(3), 764 (1994).
- [35] A.K. Bakhshi. N.K. Ray, J. Chem. Phys. **88**(1), 386 (1988).
- [36] A. Dulcic, C. Sauteret, J. Chem. Phys. **69**(8), 3453 (1978).
- [37] P.R. Surján, H. Kuzmany, Phys. Rev. B **33**(4), 2615 (1986).
- [38] B. Champagne, B. Kirtmann, Chem. Phys. **245**, 213 (1999).
- [39] B.F. Levine, Chem. Phys. Lett. **37**(3), 516 (1976).
- [40] M. Barzoukas, A. Fort, G. Klein, C. Serbutoviez, L. Oswald, J.F. Nicoud, Chem. Phys. **164**, 395 (1992).
- [41] B. Kirtmann, C.E. Dykstra, B. Champagne, Chem. Phys. Lett. **305**, 132 (1999).
- [42] J.K. Avlyanov. Y.-G. Min, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Synth. Met. **72**, 65 (1995).
- [43] O.P. Dimitriev, O.M. Getsko, Synth. Met. **104**, 27 (1999).
- [44] M. Bourgault, K. Baum, H. Le Bozec, G. Puccetti, I. Ledoux, J. Zyss, New J. Chem. 517 (1998).
- [45] J. Barberá, K. Clay, R. Giménez, S. Houbrechts, A. Persoons, J.L. Serrano, J. Mater. Chem. **8**(8), 1725 (1998).
- [46] B. Illien, P. Jehan, A. Botrel, A. Darchen, I. Ledoux, J. Zyss, P. Le Maguères, L. Ouahab, New J. Chem. 633 (1998).
- [47] C.P. de Melo, R. Silbey, J. Chem. Phys. **88**(4), 2567 (1988); Chem. Phys. Lett. **140**(5), 537 (1987).
- [48] D.M. Burland, R.D. Miller, C.A. Walsh, Chem. Rev. **94**(1), 31 (1994).
- [49] C. Adant, J.L. Brédas, M. Dupuis, J. Phys. Chem. A **101**, 3025 (1997).

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSÕES GERAIS

O objetivo principal desta tese foi alcançado, pois essencialmente planejamos selecionar sistemas do tipo *D-ponte-R* apresentando elevadas magnitudes das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e/ou  $\gamma$ . Formas de otimizar ainda mais as respostas não lineares destes sistemas serão abordadas nas perspectivas desta tese, tendo em vista a real aplicação como materiais ópticos não lineares de segunda e terceira ordem.

Considerando as estruturas de pontes investigadas nesta tese, as insaturadas versus as saturadas, os resultados teóricos demonstram que as pontes conjugadas são mais eficientes para a construção de sistemas do tipo *D-ponte-R* com as respostas não lineares elevadas. Em adição, a presença do heteroátomo *N* no doador fenilamina ligado diretamente a uma extremidade da ponte conjugada, associado com um forte grupo receptor na outra extremidade da ponte, é um fator que contribui para o desempenho diferenciado dos compostos modelados.

Entre todos os sistemas investigados nesta tese, as moléculas apresentando as pontes conjugadas destacaram-se em relação ao desempenho quanto às respostas não lineares  $\beta$  e  $\gamma$ . Em particular, as moléculas *D/R* contendo as pontes

mistas com dois anéis mesoiônicos inseridos nas unidades poliênicas apresentam o os maiores valores das magnitudes, tanto para a hiperpolarizabilidade  $\beta$  como para a  $\gamma$ , em relação a todos os sistemas modelados. Estes sistemas mostram uma promissora perspectiva de aplicação em razão das elevadas magnitudes de  $\beta$  e  $\gamma$  obtidas, como também pela possibilidade de formação de compostos mais estáveis do que as moléculas *D/R* contendo pontes constituídas exclusivamente por polienos/carotenóides. Os sistemas contendo as pontes mistas apresentam em relação a todas as moléculas investigadas, os menores valores de *gap* de energia do Homo-Lumo e as magnitudes mais elevadas do momento de dipolo no estado fundamental,

Os sistemas funcionalizados da anilina exibem as respostas não lineares  $\beta$  e  $\gamma$  altas. Os resultados sugerem a possibilidade de aplicação desses oligômeros como material óptico não linear de segunda ordem, em contraste com a polianilina, que é um material de terceira ordem de acordo com a literatura. Estes sistemas projetados são importantes do ponto de vista fundamental e tecnológico, já que devem apresentar propriedades físico-químicas diferenciadas em relação ao polímero. Investigações devem ser realizadas em ordem para otimizar ainda mais os coeficientes não lineares ( $\beta$  e  $\gamma$ ) dos oligômeros da anilina, quer pela presença de pares *D/R* mais eficientes quer pelo aumento do número de anéis na cadeia. A inserção de grupos nos anéis da cadeia pode contribuir para aumentar a assimetria molecular, e assim favorecer o aumento da primeira hiperpolarizabilidade. Estes aspectos serão tratados nas perspectivas desta tese.

A modelagem e seleção de moléculas orgânicas com propriedades ópticas não lineares do tipo *D/R*, através da metodologia semi-empírica AM1/TDHF, tem uma demanda computacional que não é demasiadamente elevada. Deste modo, esta metodologia teórica contribui para a redução do tempo associado às atividades de químicos experimentais envolvidos na síntese de novos materiais com propriedades ópticas não lineares otimizadas, e em consequência favorecendo o aspecto econômico.

A síntese e caracterização experimental, em particular a geração de segundo e terceiro harmônicos, dos sistemas modelados mais promissores são fundamentais para complementar esta pesquisa.

## CAPÍTULO 8

### PERSPECTIVAS

Em razão dos altos valores obtidos para as hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  referentes aos sistemas modelados nesta tese, será importante investigar como modificações estruturais podem ser efetuadas de modo a obter os coeficientes não lineares ainda maiores.

A metodologia semi-empírica AM1/TDHF será utilizada, tendo em vista o número elevado de átomos dos sistemas moleculares selecionados para este estudo. Em adição, métodos quimiométricos serão usados para investigar que parâmetros do tipo estrutural-eletrônico podem ser correlacionados com o valor da magnitude da hiperpolarizabilidade  $\gamma$  otimizada. As moléculas investigadas nesta tese, juntamente com os sistemas propostos neste capítulo, compõem um conjunto de dados adequado para esta análise.

#### 8.1 - Pontes Mistas com Polienos e Anéis Meso-iônicos

Embora os carotenóides e os derivados poliênicos do tipo *D/R* apresentem respostas não lineares  $\beta$  e  $\gamma$ , que estão entre as mais altas da literatura, problemas inerentes de relativa instabilidade ao ar e a luz impedem a fabricação de

dispositivos [1,2]. Por outro lado, compostos mesoiônicos formam compostos estáveis, cristalizáveis, com relativo alto ponto de fusão. Também apresentam um comportamento geral similar ao observado para os compostos iônicos [3,4]. Deste modo o uso de pontes mistas, contendo um ou mais anéis mesoiônicos inseridos em unidades poliênicas, faz emergir uma perspectiva futura de aplicação prática destas moléculas orgânicas apresentando propriedades ópticas não lineares.

Em 1997, Blanchard-Desce e colaboradores [2] sintetizaram um derivado poliênico  $D/R$ , contendo o forte receptor  $3-(dicyanomethylidenyl)-2,3-dihydrobenzothiophene-2-ylidenil-1,1-dioxide (R_p)$ , associado com um doador aromático. Fazendo uso da regra que ao menor valor do comprimento de ligações duplas e simples alternadas otimiza-se a hiperpolarizabilidade  $\beta$ , obtiveram uma das maiores magnitudes de  $\beta$  (estática) medidas da literatura ( $1500 \cdot 10^{-30}$  esu). Esta combinação de ponte, que contém apenas três ligações duplas alternadas na ponte com um par  $D/R$  muito forte, favoreceu a estrutura *zwteriônica*. Isto é, a forma apresentando separação de cargas. Conforme relatado no capítulo 3, calculamos o valor estático de  $\beta$  para este sistema, cujo valor é  $175 \cdot 10^{-30}$  esu. Essa molécula contém o doador dibutilaminofenila ( $D_p$ ) com valência livre no anel benzênico. Também modelamos um sistema onde trocamos o  $N$  do grupo  $D_p$  pelo grupo CH. Por sua vez, introduzimos o grupo amina no anel fenila na posição *para*, de modo que a conexão com a ponte poliênica seja realizada através do heteroátomo  $N$ . Em adição, trocamos um átomo de H do grupo amina por uma metila. Para esse sistema modelado, consideramos uma ponte com tamanho idêntico ao investigado

por Blanchard-Desce *et al.* [2], e utilizamos o mesmo grupo receptor ( $R_p$ ). O resultado mostra que a ligação através do heteroátomo  $N$  produz um valor da  $\beta$  ( $184 \cdot 10^{-30}$  esu), que é superior ao do sistema investigado por Blanchard-Desce e colaboradores [2], embora a diferença seja pequena. Assim, este sistema modelo será estendido, já que o aumento da extensão da ponte contribui para o aumento do módulo da hiperpolarizabilidade  $\beta$ . A ponte será constituída por sete ligações duplas.

A inserção de anéis mesoiônicos e o aumento do tamanho da ponte conjugada, como relatado no capítulo 4 desta tese, contribuem para a redução do valor do *gap* de energia do Homo-Lumo, resultando na obtenção de valores elevados das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ . Assim, será importante, adicionar dois ou mais anéis mesoiônicos na ponte do sistema modelado citado acima, para aumentar o tamanho da ponte. Portanto, o resultado final deverá ser bastante elevado para a resposta não linear  $\beta$ , maior que  $1500 \cdot 10^{-30}$  esu, já que o uso de pontes mistas aumenta significativamente o módulo desta hiperpolarizabilidade em relação à sistemas com pontes exclusivamente de polienos. Deve-se inserir os anéis, de modo que haja diferentes números de duplas conjugadas próximas às regiões do  $D$  e  $R$ , para favorecer a assimetria molecular, e manter-se ao menos uma dupla ligação alternada entre anéis.

Devem ser estudadas diferentes conformações, por considerar a posição entre os anéis da ponte (cis/trans). Assim, estas conformações serão analisadas, e ao final esperamos obter uma série de moléculas com as respostas  $\beta$  e  $\gamma$  otimizadas. Em adição, existe um número elevado de compostos mesoiônicos, vários destes já sintetizados na literatura [5-7]. Assim, além do anel mesoiônico investigado

nesta tese, outras estruturas de anéis devem ser testadas no modelo de ponte introduzido neste estudo.

## 8.2 – Oligoanilinas de Derivados do C<sub>60</sub>

O carbono é geologicamente abundante, e se apresenta na forma de fulerenos e nanotubos. Saito [8] tem destacado a potencialidade de materiais de carbono para a fabricação de dispositivos nanoeletrônicos. O sólido C<sub>60</sub> é um semicondutor, enquanto os nanotubos podem ser metálicos ou semicondutores dependendo da topologia de rede.

Anantharaj *et al.* [9] estudaram as propriedades ópticas de oligoanilinas de derivados do C<sub>60</sub>. Estas moléculas são resultantes de explosões de estrela, e têm sido sintetizadas em condições laboratoriais [10-11]. Elas apresentam absorção a comprimento de onda menor, em comparação com a polianilina, embora a diferença seja pequena.

Os cálculos das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  serão realizados para testar a potencialidade destes novos compostos no campo da óptica não linear. As moléculas do C<sub>60</sub> e de oligoanilinas têm caráter de receptor e doador de elétron, respectivamente [9]. Para polarizar ainda mais estas moléculas, e assim promover o aumento das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$ , os grupos *D* e/ou *R* serão conectados ao final da estrutura do oligômero. Serão modelados sistemas contendo os grupos formila, nitro, dicianoetila, carboxílico, metoxi, metila e amina, entre outros. Também átomos de halogênio (*F*, *Cl*, *Br* e *I*) serão testados.

De fato, os trimeros da anilina são efetivos doadores de elétron, conforme estudos teóricos e experimentais [12]. A espécie semi-oxidada, com halogênios em ambos finais da estrutura, é mais efetivo doador do que o ferro, portanto útil para formação de complexos de transferência de carga.

Em adição, átomos ou grupos de átomos podem ser introduzidos nos anéis aromáticos, de modo a aumentar a assimetria molecular, conforme será discutido na próxima seção. A substituição realizada em oligotiofenos [14] e polibenzonitrilas [15] resulta em um substancial aumento da polarizabilidade de segunda e terceira ordem, respectivamente. No caso das polibenzonitrilas, promove também a otimização de propriedades químicas, físicas e eletrônicas.

### **8.2.1- Otimização da Polianilina em Relação à Segunda Hiperpolarizabilidade**

Os derivados *D/R* dos trimeros da polianilina, modelados neste trabalho, apresentam uma magnitude elevada da hiperpolarizabilidade  $\beta$ . Uma possível forma de otimização deste material é através da introdução de átomos ou grupos funcionais aos anéis do trímero, denominados aqui por *R*. A hiperpolarizabilidade  $\beta$  está intimamente relacionada com a assimetria molecular. A presença destes átomos ou grupos de átomos contribuirá para que ocorra uma mudança na distribuição de carga do sistema, influenciando assim a resposta não linear  $\beta$ . Isto pode ser realizado, incorporando átomos ou grupos funcionais em todos os anéis do oligômero ou ligando a anéis alternados. As oligoanilinas da espécie totalmente reduzida apresentando substituição no anel pelo grupo nitro têm o *gap* de energia da primeira transição reduzido [16].

Também devem ser testados os átomos de halogênios (*Fl*, *Cl*, *Br*, e *I*), conectados ao anel aromático ou na extremidade do oligômero. O estudo de halofórmios demonstra que a maior resposta não linear está associada ao halogênio com maior número atômico, e não ao átomo mais eletronegativo [17].

Entre os grupos funcionais, podemos selecionar sítios com caráter doador e/ou receptor de elétron, quer se conectando isoladamente ou formando pares *D/R* em cada anel da ponte. Em cristais líquidos, a inserção de um par *D/R* em uma fenila conduziu a um pronunciado aumento dos coeficientes não lineares, superando o desempenho do material similar sem o par *D/R* [18].

Deste modo, seriam calculadas as hiperpolarizabilidades, estáticas e dinâmicas, para cada tipo de estrutura modelada. Ao final, será analisado o efeito resultante na magnitude de  $\beta$  e  $\gamma$  para cada tipo de funcionalidade incorporada na estrutura do oligômero. Os parâmetros estruturais e eletrônicos devem também ser considerados nesta investigação, conforme será relatado a seguir.

Entre os doadores, podemos considerar os grupos  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OC}_3\text{H}_7$  e o  $\text{OC}_4\text{H}_9$ . Também serão testados os grupos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ , e o  $\text{C}_4\text{H}_9$ . Para o sítio receptor, podemos usar os grupos cianometila, dicianoetila, formila, e o nitrobenzila, entre outros. Os grupos orgânicos do tipo metoxi e etoxi têm aumentado o limite de dano frente ao laser de oligômeros da polianilina, bem como otimizado as suas propriedades ópticas [19].

Estudos usando os métodos de funcional de densidade híbridos em anilinas e anilinas substituídas, indicam que, dependendo da posição dos substituintes pode ocorrer a formação de pontes de hidrogênio resultando na formação de anéis de

seis membros que estabilizam o sistema [20]. Este aspecto deverá ser investigado, para aferir o seu efeito no valor final das hiperpolarizabilidades.

O aumento do número de anéis, de três para cinco na cadeia, do oligômero é eficiente para otimizar as hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  para as três formas da polianilina, conforme observado no capítulo 6 desta tese. Assim, pode-se estender a cadeia para conter de seis a sete anéis no oligômero. Segundo Kwon *et al.* [21], a partir de sete anéis ocorre o aumento do valor do *gap* de energia nos oligômeros da forma reduzida. Isto é associado a formação de estrutura de hélice na polianilina. Todavia é possível que efeitos do tipo solvente, e interações entre cadeias possa favorecer a estrutura do tipo *zig-zag*. Devem ser consideradas para este estudo as três formas da polianilina, uma vez que a magnitude das hiperpolarizabilidades é significativamente influenciada pela estereoeletrônica do sistema molecular.

### 8.3- Quimiometria

Diante do conjunto relevante de sistemas moleculares investigados nesta tese, podemos analisar que parâmetros do tipo estrutural e eletrônico contribuem mais significativamente para um valor maior da magnitude da segunda hiperpolarizabilidade. A razão de selecionarmos esta resposta não linear é decorrente do resultado satisfatório obtido da avaliação da metodologia AM1/TDHF nesta tese. Na literatura recente, esta metodologia também foi avaliada pela investigação de uma série de moléculas orgânicas com pontes constituídas de um anel mesoiônico, e que apresentam elevados valores da hiperpolarizabilidade  $\gamma$  [7].

Conforme relatado na introdução, existem vários parâmetros citados na literatura, que são associados com o desempenho do material orgânico com potencial aplicação em óptica não linear. Do ponto de vista quimiométrico, o problema pode ser estruturado dispondo-se os dados em duas matrizes, uma correspondendo à segunda hiperpolarizabilidade, que é a variável dependente, enquanto a segunda contém os parâmetros que são as variáveis independentes. Assim, podemos considerar como variáveis, os parâmetros estruturais e eletrônicos calculados através da metodologia AM1/TDHF para todos os sistemas investigados, relacionadas a seguir,

- a energia do orbital molecular Homo,
- a energia do orbital molecular Lumo,
- o *gap* de energia do Homo-Lumo,
- o momento de dipolo no estado fundamental,
- o número de elétrons- $\pi$  na ponte,
- o número de elétrons- $\pi$  na ponte associado com o referente aos sítios *D/R*,
- o total de elétrons- $\pi$  dividido pelo volume molecular,
- a distância *D/R*,
- a média dos comprimentos de ligações duplas e simples,
- o número de duplas ligações conjugadas na ponte,
- o número de pares isolados da molécula,
- o número de pares isolados somado ao número de elétrons- $\pi$ ,
- o potencial de ionização, entre outras.

No decorrer da pesquisa, há a possibilidade de construção de um ou mais novos parâmetros, resultante da análise de quais interações entre as variáveis são

relevantes para a magnitude de  $\gamma$ . Assim, ao final desta investigação, poderemos encontrar que parâmetros devem ser usados como instrumentos de controle para otimizar a resposta não linear  $\gamma$  de sistemas orgânicos.

Serão utilizadas técnicas multivariadas de análise exploratória [22,23], isto é a análise de componentes principais e a análise de agrupamentos. Ademais, usaremos a calibração multivariada, incluindo a regressão em componentes principais (PCR) e a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), na tentativa de descobrir um modelo que consiga prever o valor de  $\gamma$  a partir dos parâmetros independentes. Este problema, de projetar um sistema com a resposta maximizada a partir dos diversos parâmetros físico-químicos, é similar ao estudo de relações estrutura-atividade, amplamente investigado pelo grupo de pesquisa do Prof. Benício Barros Neto, deste Departamento, o qual irá colaborar para realização desta investigação.

#### 8. 4 - Referências

- [1] S.R. Marder, W.E. Torruelas, M. Blanchard-Desce, V. Ricci, G.I. Stegeman, S. Gilmar, J.L. Brédas, J. Li, G.U. Bublitz, S.G. Boxer, *Science* **276**, 1233(1997).
- [2] M. Blanchard-Desce, V. Alain, P.V. Bedworth, S.R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **3**, 1091(1997).
- [3] G.L.C. de Moura, A.M. Simas, J. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 639(1996).
- [4] A. Echeverria, J. Miller, *J. Chem. Research(M)* **391**, 3187(1987).

- [5] G.L.C. de Moura, Dissertação de Mestrado, UFPE, Recife, 1996.
- [6] W.D. Ollis, S.P. Stanforth, *Tetrahedron*, **41**(12), 2239(1985).
- [7] A.G. Bezerra, A.S.L. Gomes, P.F. Athayde-Filho, G.B. da Rocha, J. Miller, A.M. Simas, *Chem. Phys. Lett.* **309**, 421(1999).
- [8] S. Saito, *Science* **278**, 77(1997).
- [9] V. Anantharaj, E. Ho, L.Y. Wang, L.Y. Chiang, *Synth. Met.* **101**, 791(1990).
- [10] L.Y. Chiang, J.B. Bhonsle, L.Y. Wong, S.F. Shu, T.M. Chang, J.R. Hwu, *Tetrahedron* **52**, 4963(1996).
- [11] W.J. Zhang, J. Feng, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.* **84**, 119(1997).
- [12] L.T. Sein Jr, Y. Wei, S.A. Jansen, *Synth. Met.* **108**, 101(2000)
- [13] L.T. Sein Jr, Y. Wei, S.A. Jansen, *J. Phys. Chem. A* **104**, 11371(2000).
- [14] F. Würthner, F. Effenberger, R. Wortmann, P. Krämer, *Chem. Phys.* **173**, 305(1993).
- [15] L. Lin, W. Qian, C.F. Wang, Y.H. Zou, Q. Qian, C.F. Wang, H.Y. Chen, *J. Nonlinear Optical Physics & Materials* **8**(31), 419(1999).
- [16] M.E. Vaschetto, B.A. Retamal, *J. Phys. Chem. A* **101**, 6945(1997).
- [17] S.P. Karna, M. Dupuis, E. Perrin, P.N. Prasad, *J. Chem. Phys.* **92**(12), 7418(1990).
- [18] D.S. Herman, Tese, Chalmers University of Technology, Göteborg, 1997.
- [19] F. Fitrilati, M.O. Tjia, *Opt. Mat.* **16**, 361(2001).
- [20] M.E. Vaschetto, B.A. Retamal, A.P. Monkamann, *J. Mol. Struct.* **468**, 209(1999).
- [21] O. Kwon, M.L. McKee, *J. Phys. Chem. B* **104**, 1686(2000).

- [22] K.K. Beebe R.J. Pell, M.B. Seasholtz, Chemometrics - A Practical Guide, John Wiley & Sons, 1998.
- [23] D.L. Massart, L.M.C. Buydens, S. De Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Elsevier, 1998.