

ESTUDO COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE MOLÉCULAS COM POTENCIAL APLICAÇÃO TECNOLÓGICA

Computational study of nonlinear optical properties of molecules with potential technological application

Diego Fernando da Silva Paschoal¹

Júlio de Paula Campbell Oliveira²

Gabriel de Sousa Martins³

Hélio Ferreira Dos Santos⁴

Resumo: Existe um grande interesse no estudo de materiais moleculares que possuem propriedades ópticas não lineares (ONL) visando potenciais aplicações tecnológicas, tais como em tecnologia da informação. O uso de métodos baseados na mecânica quântica tem sido usado como uma alternativa na busca de novos materiais com aplicação em ONL. No entanto, a previsão teórica das propriedades ONL é muito dependente do protocolo computacional (método de mecânica quântica, funções de base, efeitos da correlação eletrônica e do meio). Assim, no presente estudo foi realizada uma validação dos protocolos computacionais CAM-B3LYP/NLO-V e CAM-B3LYP/aNLO-V (J. Mol. Model. 19 (2013) 2079-2090) propostos anteriormente para um conjunto de quatro moléculas orgânicas com valores de primeira hiperpolarizabilidade (β) variando entre 52 e 190×10^{-30} esu. Além disso, os efeitos do meio também foram avaliados considerando os modelos implícitos de solvatação IEF-PCM, CPCM e SMD. No geral, os resultados obtidos estão dentro da faixa de erro de $\pm 20\%$ das medidas experimentais, com os protocolos computacionais CAM-B3LYP/aNLO-V/IEF-PCM (UFF) e CAM-B3LYP/aNLO-V/SMD descrevendo adequadamente a tendência observada dos valores experimentais. O valor de β calculado com o protocolo CAM-B3LYP/aNLO-V/SMD apresentou um desvio relativo de apenas 0,7% para a molécula DIA ($\beta_{\text{expt.}} = 190 \times 10^{-30}$ esu), que apresenta o maior valor de $\beta_{\text{expt.}}$ entre as moléculas estudadas. Assim, baseado nos resultados obtidos, recomenda-se o protocolo CAM-B3LYP/aNLO-V/SMD para o estudo de novos candidatos a materiais ópticos.

Palavras-chave: Óptica Não Linear; Tecnologia; Primeira hiperpolarizabilidade (β); Protocolo computacional.

¹ Doutor em Química. Professor do Instituto Multidisciplinar de Química, Centro Multidisciplinar UFRJ-Macaé. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Macaé – RJ, Brasil. NQTCM: Núcleo de Química Teórica e Computacional de Macaé: Polo Ajuda. E-mail: diegopaschoa01@gmail.com ou diegofspaschoal@macae.ufrj.br. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0817-2379>

² Graduando do curso de Licenciatura em Química do Instituto Multidisciplinar de Química, Centro Multidisciplinar UFRJ-Macaé, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Macaé – RJ, Brasil. NQTCM: Núcleo de Química Teórica e Computacional de Macaé:

³ Graduando do curso de Licenciatura em Química do Instituto Multidisciplinar de Química, Centro Multidisciplinar UFRJ-Macaé, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Macaé – RJ, Brasil. NQTCM: Núcleo de Química Teórica e Computacional de Macaé: Polo Ajuda. E-mail: gabrielmartins1102@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2028-2415>.

⁴ Doutor em Química. Professor do curso Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora. NEQC: Núcleo de Estudos em Química Computacional. E-mail: heio.santos@ufjf.edu.br. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0196-2642>.

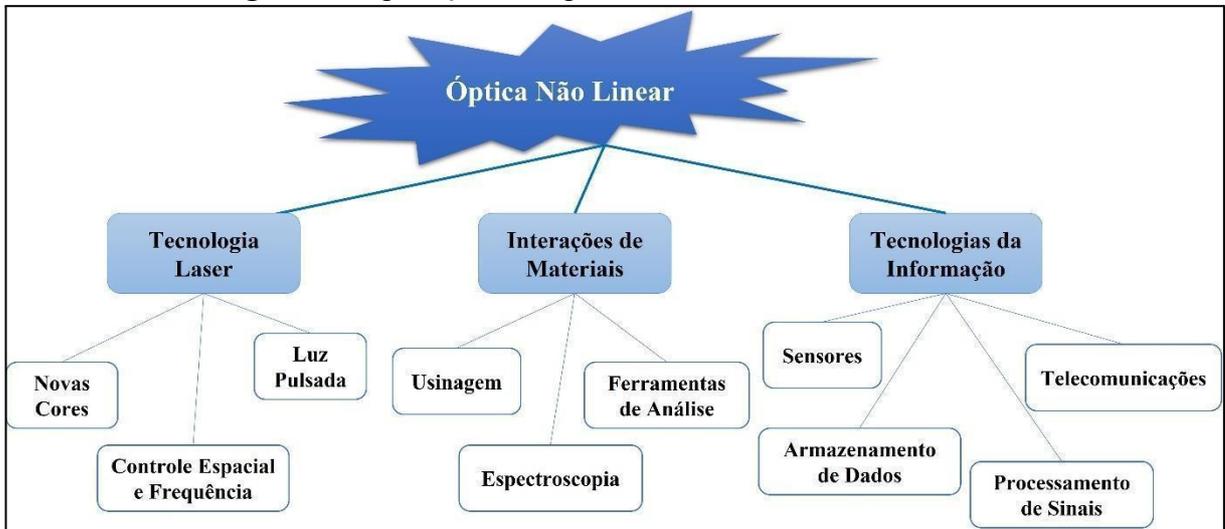
Abstract: There is a great interest in the study of molecular materials that have nonlinear optical properties (NLO) aiming at potential technological applications, such as in information technology. The quantum mechanical methods have been used as an alternative in the search for new material with application in NLO. However, the theoretical prediction of NLO properties is very dependent on computational protocol (quantum mechanics method, basis sets, electronic correlation and environment effects). Thus, in the present study, a validation the previously proposed CAM-B3LYP/NLO-V and CAM-B3LYP/aNLO-V (J. Mol. Model. 19 (2013) 2079-2090) computational protocols was performed for a set of four organic molecules with first hyperpolarizability (β) values ranging between 52 and 190×10^{-30} esu. In addition, the effects of the environment were also evaluated considering the IEF-PCM, CPCM and SMD implicit solvation models. Overall, the results obtained are within the $\pm 20\%$ error range of the experimental measurements, with the CAM-B3LYP/aNLO-V/IEF-PCM(UFF) and CAM-B3LYP/aNLO-V/SMD computational protocols adequately describing the observed trend of the experimental values. The β value calculated with the CAM-B3LYP/aNLO-V/SMD protocols showed a relative deviation of only 0.7% for the DIA molecule ($\beta_{\text{expt.}} = 190 \times 10^{-30}$ esu), which has the highest value of $\beta_{\text{expt.}}$ among the molecules studied. Thus, based on the obtained results, the CAM-B3LYP/aNLO-V/SMD protocol is recommended for the study of new candidates for optical materials.

Keywords: Nonlinear Optics; Technology; First Hyperpolarizability (β); Computational Protocol.

Introdução

Materiais moleculares que possuem propriedades ópticas não lineares (ONL) tem sido alvo de intensivos estudos visando potenciais aplicações tecnológicas (Figura 1) (Garmire, 2013; Gu et al., 2016; Dini et al., 2016), principalmente no campo da fotônica (Klembt, 2021).

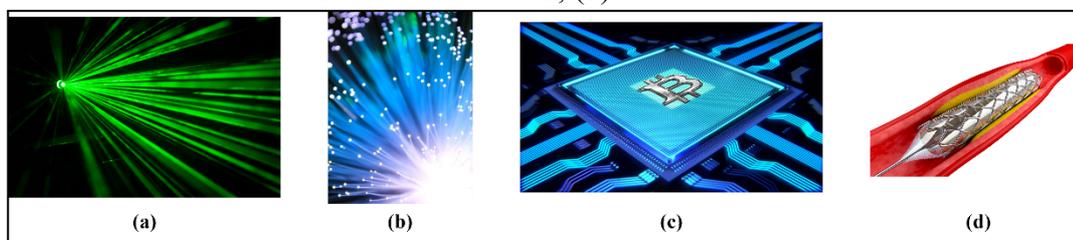
Figura 1 - Aplicações da óptica não linear na vida cotidiana.



Fonte: Adaptado de GARMIRE, 2013.

A ONL tem um efeito significativo no desenvolvimento de tecnologia laser (Figura 2a) e em tecnologias da informação, como na comunicação (Figura 2b), armazenamento e processamento de informação (Figura 2c) (Garmire, 2013; Gu et al., 2016). As contribuições da ONL são percebidas até na Medicina (Chen et al., 2019), onde *stents* coronários (Figura 2d) e bioimplantes com textura de superfície têm sido produzidos com o advento da microusinagem a laser, processo onde lasers ultrarrápidos são capazes de modificar materiais, sem dissipação de calor, com qualidade e precisão elevadíssimas (Gower, 2000; Garmire, 2013; Muhammad et al., 2015; Wang et al., 2021). A microusinagem também exerce um papel fundamental nas microcirurgias, onde ablações e cortes são realizados em um nível subcelular (Gower, 2000; Garmire, 2013). Além disso, as aplicações da ONL no cenário da indústria 4.0 são fundamentais visando a melhoria da eficiência e produtividade dos processos (Karanassios e Fitzgerald, 2018; Martinek et al., 2018; Borghetti et al., 2020; Anthuber et al., 2021).

Figura 2 – Exemplos práticos de uso da óptica não linear. (a) Lasers; (b) Fibras ópticas; (c) Processadores fotônicos; (d) *Stents* coronários.



Fonte: Extraído de (a) Pixabay, 2022a; (b) Pixabay, 2022b; (c) Pixabay, 2022c; (d) Pngwing, 2022.

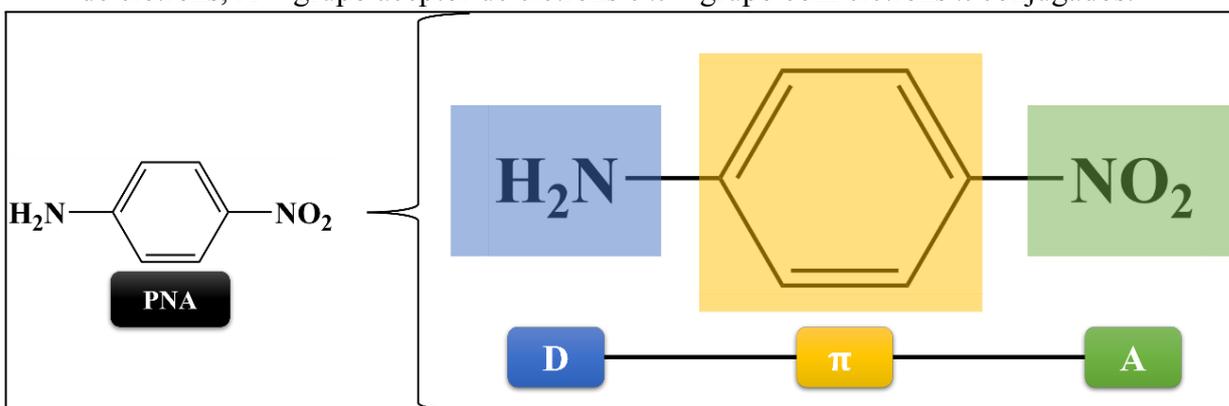
Compostos inorgânicos, como niobato de lítio (LiNbO_3) e fosfato de titanil potássio (KTiOPO_4 ou KTP) estão entre os principais compostos usados nos dispositivos eletro-ópticos (Evans e Lin, 2002). Apesar do tradicional interesse nas propriedades optoeletrônicas desses compostos inorgânicos (Li et al., 2019), compostos orgânicos e complexos de metais de transição têm sido cada vez mais estudados com relação às suas propriedades ONL (Evans e Lin, 2002; Ostroverkhova, 2016; Xue et al., 2018). As moléculas orgânicas, quando comparadas aos compostos inorgânicos tradicionais, têm recebido uma grande atenção devido ao seu baixo custo de produção, maior flexibilidade estrutural e facilidade de ajuste das propriedades ONL com pequenas mudanças na estrutura molecular (Evans e Lin, 2002; Ostroverkhova, 2016).

Estes materiais interagem com campos eletromagnéticos aplicados gerando novos campos, alterados em frequência ou fase (Kanis et al., 1994; Delaire e Nakatani, 2000; Kuzyk et al., 2013). A interação da luz ou de outros campos eletromagnéticos com uma molécula pode polarizar a distribuição de carga e alterar a propagação do campo. A resposta linear do campo é descrita pela polarizabilidade molecular (α) e as respostas não lineares são representadas pelas primeira (β) e segunda (γ) hiperpolarizabilidades moleculares (Maroulis, 2012; Kuzyk et al., 2013). Além das aplicações tecnológicas, estas propriedades são também relacionadas com características intrínsecas da estrutura eletrônica tal como maciez/dureza (VELA e GAZQUEZ, 1990), acidez/basicidade (Hehre et al., 1986; Headley, 1987) e potencial de ionização/afinidade eletrônica (Hehre et al., 1986; Headley, 1987).

A primeira hiperpolarizabilidade (resposta não linear de segunda ordem) é a propriedade chave no desenvolvimento de novos dispositivos ONL (Kanis et al., 1994; Delaire e Nakatani, 2000). Materiais com resposta não linear de segunda ordem não devem possuir centro de simetria, devem ter um elevado momento de dipolo (μ) e uma pequena energia de *gap* (E_{gap}), energia necessária para transferir elétrons para a banda de condução

(Kanis et al., 1994; Delaire e Nakatani, 2000; Ghanavatkar et al., 2021). Existem diferentes estratégias utilizadas no desenvolvimento desses novos materiais ONL, tais como alternância de comprimento de ligação (BLA, do inglês “Bond Length Alternation”) (Kanis et al., 1994; Marder et al., 1994), inclusão de grupos doadores e receptores de elétrons ligados a cadeias com elétrons π conjugados (Levine, 1976; Kanis et al., 1994; Marder et al., 1994; Ghanavatkar et al., 2021;), coordenação com centros metálicos etc. (Bibi et al., 2021). Assim, de forma geral, moléculas orgânicas com a configuração $D - \pi - A$, onde D representa um grupo doador de elétrons ligado através de um grupo com elétrons π conjugados a um “grupo A” receptor de elétrons, são desejáveis para aumentar a hiperpolarizabilidade molecular (Figura 3) (Muhammad, 2015).

Figura 3 - Estrutura química da para-nitroanilina (PNA), molécula referência nos estudos de β , e sua estrutura dividida na forma de um sistema $D - \pi - A$. Legenda: D = grupo doador de elétrons, A = grupo receptor de elétrons e π = grupo com elétrons π conjugados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A determinação experimental das propriedades ONL é uma tarefa difícil (Castet et al., 2012) e inconsistências são observadas nas diferentes técnicas de medidas experimentais, entre valores teóricos e experimentais, e entre as distintas aproximações teóricas (SEKINO e Bartlett, 1993; Reis, 2006; Castet et al., 2012). Os métodos de Química Quântica têm sido utilizados como uma alternativa na busca por novos materiais com aplicação em ONL (Maroulis, 2012; Brandão et al., 2021). Porém, a previsão teórica das propriedades ONL é muito dependente do protocolo de cálculo, que inclui o método quântico, efeitos da correlação eletrônica e das funções de base (representação dos orbitais atômicos) utilizadas (Paschoal et al., 2014). Além disso, os efeitos do meio também devem ser considerados, uma vez que as medidas experimentais dessas propriedades são normalmente realizadas em solução, assim correções para os efeitos do solvente devem ser incluídas (Kulasekera et al., 2014).

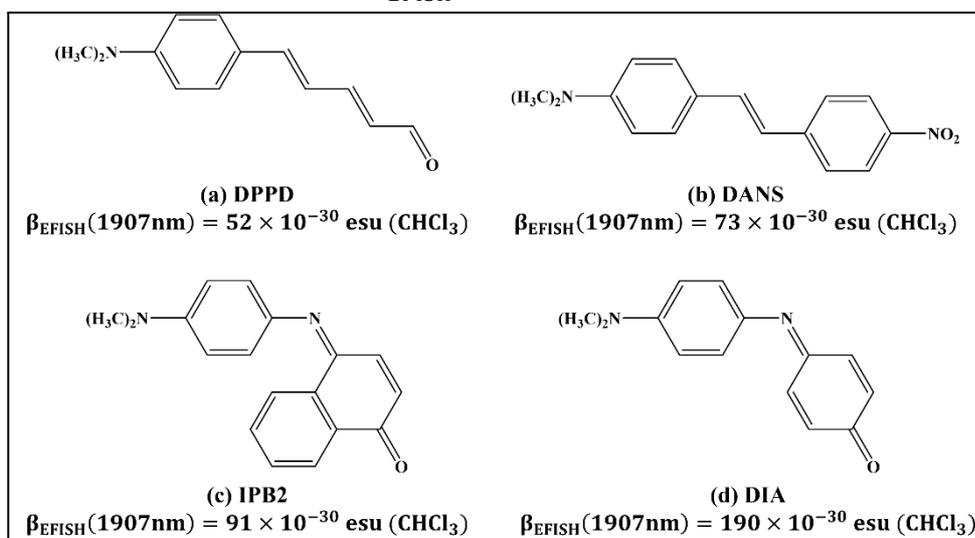
Em um trabalho desenvolvido anteriormente (Paschoal e Dos Santos, 2013), os autores analisaram o papel do nível de teoria e do conjunto de funções de base na previsão da primeira hiperpolarizabilidade estática ($\beta(0)$) para derivados do benzeno (orto, meta e para dissubstituídos), estilbeno (4,4' dissubstituído), estireno (4- β dissubstituído) e da bifenila (4-4' dissubstituída) em fase gasosa. Além disso, dois novos conjuntos de funções de base, para os átomos de H, B, C, N, O, F, Si, P, S e Cl, nomeados como NLO-V e aNLO-V, foram propostos. Foi mostrado que o nível CAM-B3LYP/NLO-V se apresenta como um protocolo de cálculo confiável para a previsão de β em moléculas orgânicas. Posteriormente (Paschoal e Dos Santos, 2016), tal protocolo de cálculo foi aplicado na previsão da primeira hiperpolarizabilidade estática $\beta(0)$ e dependente da frequência $\beta(\omega)$ de moléculas orgânicas que apresentam um valor elevado de β . Tais valores foram calculados levando-se em consideração a influência do solvente representado pelo modelo implícito de solvatação IEF-PCM. Para o conjunto de 20 moléculas estudadas, um erro médio de aproximadamente 35% foi encontrado. Considerando que a incerteza das medidas experimentais de β são de ~20%, os desvios encontrados pelos autores estão dentro dessa faixa de incerteza experimental. Apesar dos bons resultados apresentados pelo protocolo CAM-B3LYP/NLO-V, ainda existem lacunas a serem preenchidas na validação do mesmo para um conjunto maior de moléculas.

Tendo em vista que o desenvolvimento de novos materiais com propriedades ONL, visando o amplo cenário de aplicação na vida cotidiana, é fundamental tanto para o presente como para o futuro (Garmire, 2013; Righini et al., 2021), o presente trabalho apresenta uma análise do efeito do modelo implícito de solvatação e do conjunto de funções de base utilizado na previsão da primeira hiperpolarizabilidade molecular de moléculas orgânicas com potencial aplicação tecnológica.

Metodologia Computacional

Um conjunto de quatro moléculas orgânicas (Figura 4) que apresentam valor experimental para a primeira hiperpolarizabilidade (β) foram selecionadas a partir do trabalho de Marder et al. (1991) para serem utilizadas na validação dos protocolos computacionais CAM-B3LYP/NLO-V e CAM-B3LYP/aNLO-V para a previsão da primeira hiperpolarizabilidade molecular.

Figura 4 – Estrutura 2D das moléculas orgânicas selecionadas para o presente estudo com seus respectivos valores experimentais para a primeira hiperpolarizabilidade ($\beta_{EFISH}(1907\text{ nm})$).



Fonte: Elaborada pelo autor.

As geometrias das moléculas, construídas utilizando o programa Avogadro 1.2.0 (Avogadro; Hanwell et al., 2012), foram otimizadas e caracterizadas como pontos de mínimo na superfície de energia potencial (SEP) através de cálculos de frequências harmônicas no nível B3LYP/6-31+G(d) (Paschoal e Dos Santos, 2013), sendo B3LYP (Lee et al., 1988; Becke, 1992; Stephens et al., 1994) o método quântico da teoria do funcional de densidade (DFT, do inglês “DensityFunctionalTheory”) e 6-31+G(d) (Ditchfield et al., 1971; Hehre et al., 1972; Hariharan e Pople, 1973; Clark et al., 1983) a função de base. Em termos gerais, esse procedimento é necessário para garantir que a estrutura da molécula está numa posição de equilíbrio estável, portanto, suas propriedades podem ser determinadas.

A resposta óptica do campo elétrico é descrita através da expansão em série de Taylor (eq. 1) do momento de dipolo (μ) em relação ao campo elétrico aplicado (F) (Kanis et al., 1994).

$$\mu(F)_i = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2} \sum_{jk} \beta_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{6} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots \quad (1)$$

Onde μ_i^0 é o momento de dipolo permanente, α_{ij} é a polarizabilidade, β_{ijk} e γ_{ijkl} são a primeira e segunda hiperpolarizabilidades, respectivamente. Os tensores da primeira hiperpolarizabilidade são calculados usando a eq. (2) (Kanis et al., 1994).

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

onde i, j e k estão relacionados com as coordenadas cartesianas.

A primeira hiperpolarizabilidade é um tensor de ordem 3 (β_{ijk}) que possui um total de 27 componentes ($3 \times 3 \times 3$) (eq. 3) (Ferreira et al., 2007; Vivas et al., 2020).

$$\beta = \left[\beta_{xxx} \beta_{xyy} \beta_{xzz} \beta_{xyz} \beta_{xzy} \beta_{xzx} \beta_{xxz} \beta_{xxy} \beta_{xyx} \beta_{yyx} \beta_{yyy} \beta_{yzz} \beta_{yyz} \beta_{yzy} \beta_{yzx} \beta_{yxz} \beta_{yzz} \right] \quad (3)$$

O número de componentes para β pode ser reduzido a 18 através da permutação de simetria intrínseca, sendo $\beta_{ijk} = \beta_{jik}$ para $\beta(-\omega; \omega, 0)$ ou $\beta_{ijk} = \beta_{ikj}$ para $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ (eq. 4) (FERREIRA et al., 2007; VIVAS et al., 2020).

$$\beta = \left[\beta_{xxx} \beta_{xyy} \beta_{xzz} \beta_{xyz} \beta_{xzy} \beta_{xzx} \beta_{xxy} \beta_{yyx} \beta_{yyy} \beta_{yzz} \beta_{yyz} \beta_{yzy} \beta_{yxz} \beta_{yxy} \beta_{zxx} \beta_{zyy} \beta_{zzz} \beta_{zyz} \right] \quad (4)$$

Se a primeira hiperpolarizabilidade estática $\beta(0)$ é considerada, o número de componentes para β pode ser reduzido para 10 considerando as condições de simetria de Kleinman ($\beta_{ijk} = \beta_{kji}$) (eq. 5) (Ferreira et al., 2007; Vivas et al., 2020).

$$\beta = \left[\beta_{xxx} \beta_{xyy} \beta_{xzz} \beta_{xyz} \beta_{yyx} \beta_{yyy} \beta_{yzz} \beta_{zxx} \beta_{zyy} \beta_{zzz} \right] \quad (5)$$

No presente estudo os elementos do tensor (β_{ijk}) foram obtidos utilizando o método *CoupledPerturbedKohn–Sham* (CPKS) (Colwell et al., 1993), considerando a dependência da frequência para obtenção da primeira hiperpolarizabilidade ($\beta(-2\omega; \omega, \omega)$) utilizando a aproximação dc-SHG (do inglês “direct current second harmonic generation”) no nível CAM-B3LYP/NLO-V, sendo CAM-B3LYP (Yanai et al., 2004) a versão corrigida do funcional B3LYP com correção de longo alcance. Todos os cálculos, geometria e propriedades ópticas, foram realizados no estado gasoso e considerando o efeito do solvente (CHCl_3 – clorofórmio) através dos modelos implícitos de solvatação IEF-PCM(UFF) (Scalmani e Frisch, 2010), CPCM(UFF) (Barone e Cossi, 1998; Cossi et al., 2003) e SMD (Marenich et al., 2009).

Posteriormente, o momento de dipolo (μ , eq. 6), e a primeira hiperpolarizabilidade total (β_t , eq. 7) (KANIS et al., 1994) foram obtidos.

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (6)$$

$$\beta_t = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad \therefore \quad \beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji} \quad (i = x, y, z) \quad (7)$$

Os valores experimentais utilizados no trabalho foram obtidos a partir da técnica de geração de segundo harmônico por campo elétrico induzido (EFISH) a partir de um comprimento de onda de 1907 nm. Na técnica EFISH a medida fornece informações sobre a projeção da parte vetorial de β nos vetores do momento de dipolo, quantidade que é representada por β_{vec} (eq. 8) (Kanis et al., 1994; Kulasekera et al., 2014).

$$\beta_{\omega}(-2\omega; \omega, \omega) = \beta_{vec} = \sum_{i=1}^3 \frac{\mu_i \beta_i}{|\mu|} = \frac{(\beta_x \mu_x + \beta_y \mu_y + \beta_z \mu_z)}{|\mu|} \quad (8)$$

A razão entre β_{vec}/β_t (eq. 9) fornece informações sobre a direção da transferência de carga em uma molécula, onde valores próximos a 1 indicam que a transferência de carga na molécula é unidirecional do grupo doador de elétrons (D) para o grupo aceptor de elétrons (A) (Kanis et al., 1994).

$$\frac{\beta_{vec}}{\beta_t} = \cos \theta \quad (9)$$

onde $\cos \theta$ é o ângulo entre o vetor formado pelas componentes de β_{vec} e o vetor momento de dipolo.

Por fim, é importante mencionar que os valores calculados utilizando o método CPKS, que envolve a expansão do momento de dipolo induzido em uma série de Taylor, estão na convenção **T**. Já os valores experimentais obtidos pela técnica EFISH estão na convenção **B**, que envolve uma expansão em série perturbativa. Para uma adequada comparação entre os

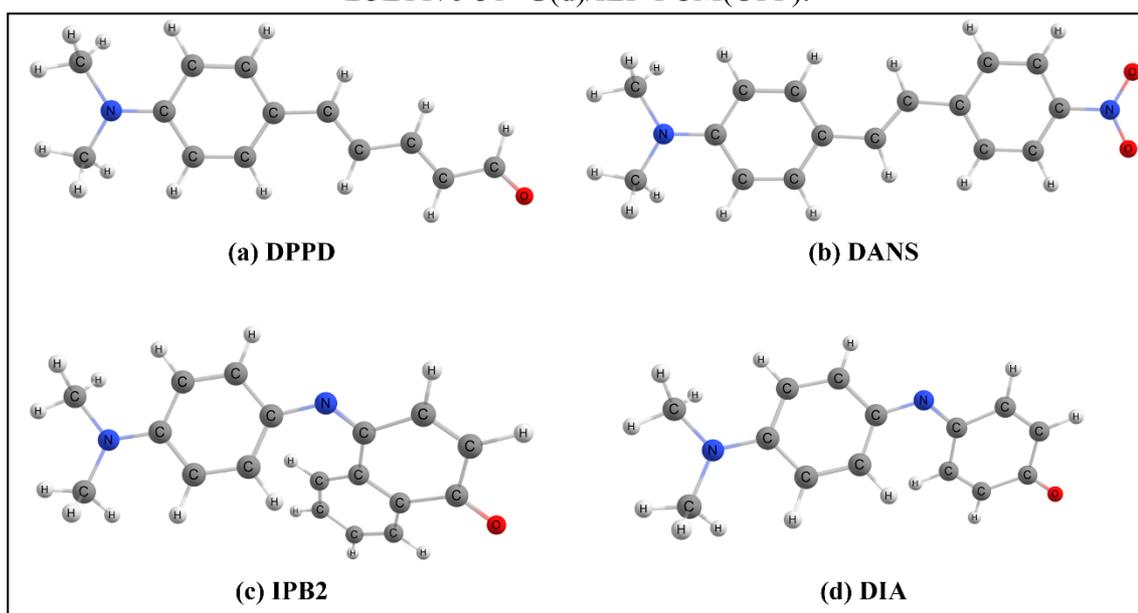
valores teóricos e experimentais, a seguinte relação deve ser considerada: $\beta_{EFISH}^B = \frac{1}{2}\beta_{calc}^T$.

Os valores apresentados no trabalho já estão convertidos para a convenção **B** (Willetts et al., 1992).

Todos os cálculos do trabalho foram realizados no programa GAUSSIAN 09 Rev. D.01 (Frisch et al., 2009).

Resultados e Discussão

Figura 5 - Estruturas 3D das moléculas otimizadas no nível B3LYP/6-31+G(d)/IEF-PCM(UFF).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em trabalhos anteriores Paschoal e Dos Santos (2013; 2016) propuseram e aplicaram um protocolo computacional no nível CAM-B3LYP/NLO-V para a previsão de β em um amplo conjunto de moléculas orgânicas. Apesar dos autores terem realizado um extenso estudo avaliando a influência do funcional DFT e da função de base, além de terem mostrado a importância de se incluir os efeitos do solvente, ainda existe uma lacuna no que se refere à escolha do modelo implícito de solvatação a ser utilizado. Somado a isso, devido a importância de se obter uma adequada descrição de β , é ainda necessário que o conjunto de moléculas a serem utilizadas na validação do protocolo computacional seja ampliado. Assim, no presente estudo, quatro moléculas orgânicas que possuem valores de β variando entre 52 e 190×10^{-30} esu foram selecionadas.

Tabela 1 – Valores calculados para μ , β_t , β_{vec} e β_{vec}/β_t no nível CAM-B3LYP/NLO-V//B3LYP/6-31+G(d) no estado gasoso e considerando o efeito do solvente (CHCl_3) através dos modelos implícitos de solvatação IEF-PCM, CPCM e SMD.

		Gasoso	IEF-PCM	CPCM	SMD	Expt.
DPPD	$\mu(x 10^{-18} D)$	6,490	8,263	8,275	8,530	
	$\beta_t(x 10^{-30} esu)$	35,1	68,9	70,4	74,7	52
	$\beta_{vec}(x 10^{-30} esu)$	-34,9	-68,5	-70,0	-74,3	
	β_{vec}/β_t	-0,994	-0,995	-0,995	-0,994	
DANS	$\mu(x 10^{-18} D)$	4,661	5,720	5,709	6,089	
	$\beta_t(x 10^{-30} esu)$	30,2	53,9	54,4	59,6	73
	$\beta_{vec}(x 10^{-30} esu)$	-30,2	-53,8	-54,4	-59,6	
	β_{vec}/β_t	-0,999	-0,999	-0,999	-0,999	
IPB1	$\mu(x 10^{-18} D)$	4,319	5,879	5,932	6,365	
	$\beta_t(x 10^{-30} esu)$	49,8	107,1	112,8	124,3	91
	$\beta_{vec}(x 10^{-30} esu)$	-44,0	-94,2	-98,6	-110,1	
	β_{vec}/β_t	-0,883	-0,880	-0,875	-0,886	
DIA	$\mu(x 10^{-18} D)$	5,008	6,885	6,932	7,277	
	$\beta_t(x 10^{-30} esu)$	58,5	131,0	138,3	149,2	190
	$\beta_{vec}(x 10^{-30} esu)$	-56,8	-126,8	-133,5	-144,4	
	β_{vec}/β_t	-0,9697	-0,968	-0,965	-0,968	

Valores experimentais obtidos a partir de um experimento de EFISH com comprimento de onda da radiação de 1907 nm (MARDER et al.,1991). O erro das medidas experimentais é estimado em $\pm 20\%$.

Inicialmente, o efeito do solvente e do modelo implícito de solvatação foi analisado. Para isso foram realizados cálculos no estado gasoso e considerando os modelos implícitos de solvatação IEF-PCM (UFF), CPCM (UFF) e SMD. As geometrias das moléculas foram otimizadas no nível B3LYP/6-31+G(d) e β foi calculado no nível CAM-B3LYP/NLO-V. O protocolo de cálculo pode ser descrito como CAM-B3LYP/NLO-V//B3LYP/6-31+G(d), no qual os símbolos antes do sinal “//” indicam o nível de teoria utilizado para o cálculo da

propriedade ONL e os símbolos após o sinal “//” o nível de teoria utilizado para a otimização da geometria. Na Figura 5 é apresentada a geometria otimizada das moléculas no nível B3LYP/6-31+G(d)/IEF-PCM(UFF). Na Tabela 1 são apresentados os valores calculados para as propriedades ópticas.

A partir dos resultados obtidos (Tabela 1), pode ser observado que a razão entre β_{vec}/β_t é próxima de 1 para todas as moléculas estudadas, seja no estado gasoso ou considerando os diferentes modelos implícitos de solvatação utilizados. Este resultado indica que a transferência de carga nas moléculas é unidirecional e paralela ao momento de dipolo. Desta forma, para a comparação entre os valores calculados e experimentais, a primeira hiperpolarizabilidade total (β_t) será considerada.

Os valores calculados para β_t das quatro moléculas no estado gasoso (Tabela 1) estão todos subestimados em relação aos valores experimentais, apresentando desvios relativos (DR) de 32,5% (DPPD), 58,6% (DANS), 45,2% (IPB2) e 69,2% (DIA), o que resulta em um desvio relativo médio (DRM) de 51,4%. Quando o efeito do solvente é considerado (Tabela 1), pode ser observado que para os três modelos considerados os DRM diminuem consideravelmente, 26,8% (IEF-PCM), 28,0% (CPCM) e 30,0% (SMD), indicando que a descrição adequada do meio tem um papel fundamental na previsão teórica de β_t .

Com relação ao modelo implícito de solvatação utilizado, observa-se que não há diferença significativa entre os valores calculados para μ e β_t utilizando os modelos IEF-PCM e CPCM. No entanto, quando o modelo SMD é utilizado, observa-se um maior efeito de polarização, resultando em valores mais elevados para o μ e β_t das quatro moléculas estudadas. Os DRM calculados para β_t foram de 26,8%, 28,0% e 30,0% para IEF-PCM, CPCM e SMD, respectivamente. Assim, o modelo implícito de solvatação IEF-PCM (UFF) pode ser considerado, no geral, o mais indicado para a previsão de β_t . Contudo, cabe ressaltar que para a molécula DIA, que apresenta o maior valor de β_{expt} , 190×10^{-30} esu, quando o modelo SMD foi considerado o menor DR foi obtido, apenas 21,5%, contra 31,1% com o modelo IEF-PCM.

Tabela 2 – Valores calculados para μ , β_t , β_{vec} e β_{vec}/β_t nos níveis CAM-B3LYP/NLO-V/IEF-PCM(UFF)//, CAM-B3LYP/aNLO-V/IEF-PCM(UFF)// e CAM-B3LYP/aNLO-V/SMD.

		NLO-V	aNLO-V	aNLO-V	Expt.
		IEF-PCM	IEF-PCM	SMD	
DPPD	$\mu(x 10^{-18} D)$	8,263	10,197	10,379	
	$\beta_t(x 10^{-30} esu)$	68,9	88,7	94,8	52
	$\beta_{vec}(x 10^{-30} esu)$	-68,5	-87,8	-93,7	
	β_{vec}/β_t	-0,995	-0,990	-0,989	
DANS	$\mu(x 10^{-18} D)$	5,720	9,518	9,763	
	$\beta_t(x 10^{-30} esu)$	53,9	111,2	118,9	73
	$\beta_{vec}(x 10^{-30} esu)$	-53,8	-111,1	-118,8	
	β_{vec}/β_t	-0,999	-0,999	-0,999	
IPB1	$\mu(x 10^{-18} D)$	5,879	7,834	8,008	
	$\beta_t(x 10^{-30} esu)$	107,1	142,4	157,0	91
	$\beta_{vec}(x 10^{-30} esu)$	-94,2	-131,9	-144,8	
	β_{vec}/β_t	-0,880	-0,926	-0,923	
DIA	$\mu(x 10^{-18} D)$	6,885	9,072	9,274	
	$\beta_t(x 10^{-30} esu)$	131,0	168,4	188,7	190
	$\beta_{vec}(x 10^{-30} esu)$	-126,8	-166,8	-186,7	
	β_{vec}/β_t	-0,968	-0,991	-0,989	

Valores experimentais obtidos a partir de um experimento de EFISH com comprimento de onda da radiação de 1907 nm (MARDER et al.,1991). O erro das medidas experimentais é estimado em $\pm 20\%$.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2, pode ser observado que quando a função de base aumentada aNLO-V é utilizada, os valores calculados de β_t ficam

superestimados em relação aos valores observados experimentalmente. No nível CAM-B3LYP/NLO-V/IEF-PCM(UFF) o DRM encontrado foi de 26,8%, quando a função de base aNLO-V é considerada, o DRM aumenta para 47,7% (IEF-PCM) e 54,9% (SMD). No entanto, pode ser observado que para a molécula DIA, que é a única dentre as selecionadas que possui um valor de $\beta_{\text{expt.}} > 100 \times 10^{-30}$ esu, considerado como limite mínimo para moléculas com potencial para ONL, o DR quando a função de base aNLO-V é utilizada diminui de 11,4% e 0,7% com os modelos implícitos de solvatação IEF-PCM e SMD, respectivamente. Assim, apesar do protocolo computacional CAM-B3LYP/NLO-V/IEF-PCM (UFF) ter apresentado o menor DRM, para valores de $\beta_{\text{expt.}} < 100 \times 10^{-30}$ esu, a inclusão de funções difusas e o uso do modelo implícito de solvatação SMD tiveram um papel fundamental para valores de $\beta_{\text{expt.}} > 100 \times 10^{-30}$ esu (ver Tabela 2). Outro resultado interessante da comparação entre as funções de base NLO-V e aNLO-V é no valor relativo de β para as moléculas DPPD e DANS. Os resultados com a base NLO-V fornecem β_t (DPPD) $>$ β_t (DANS), contrário à tendência experimental. Entretanto, com a função de base aNLO-V, β_t (DPPD) $<$ β_t (DANS), em acordo com os dados esperados.

Por fim, a partir das análises realizadas nos trabalhos de Paschoal e Dos Santos (2013; 2016) e no presente estudo, recomenda-se que o protocolo computacional CAM-B3LYP/aNLO-V/IEF-PCM (UFF) deve ser utilizado, no geral, para o estudo computacional de β e, quando moléculas com potencial para apresentarem valores de $\beta_{\text{expt.}} > 100 \times 10^{-30}$ esu estiverem sendo estudadas, recomenda-se o uso do protocolo computacional CAM-B3LYP/aNLO-V/SMD.

Considerações Finais

O presente trabalho apresentou uma análise do efeito do solvente e do modelo implícito de solvatação utilizado na previsão da primeira hiperpolarizabilidade de quatro moléculas orgânicas com valor de $\beta_{\text{expt.}}$ variando entre 52 e 190×10^{-30} esu. Além disso, o papel da adição de funções difusas na previsão de β_t foi considerado comparando os resultados com as funções de base NLO-V e aNLO-V.

Os resultados obtidos mostraram que a inclusão do efeito do solvente é fundamental para uma adequada descrição de β e que o modelo implícito de solvatação empregado também desempenha um importante papel. No geral, recomenda-se que o protocolo já empregado em outros trabalhos, CAM-B3LYP/aNLO-V/IEF-PCM (UFF), que representou de forma adequada a tendência observada nos valores experimentais, é o mais adequado.

Finalmente, para moléculas que apresentem valores de $\beta_{\text{expt.}} > 100 \times 10^{-30} \text{esu}$, o protocolo computacional CAM-B3LYP/aNLO-V/SMD, que apresentou um DR de apenas 0,7% para a molécula DIA ($\beta_{\text{expt.}} = 190 \times 10^{-30} \text{esu}$) deve ser considerado.

Considerando que os cálculos de Química Quântica são primordiais no desenvolvimento de novos candidatos à materiais ópticos, os resultados obtidos no presente trabalho contribuem fortemente nessa área de importância estratégica, porém de difíceis previsões teóricas e experimentais.

Referências:

- ANTHUBER, S.; BENISCH, M. F.; RASCHER, R. Industry 4.0 in the fabrication of optical components: development, presence, and requirements. In: HABERL, A. et al. (Coord.). **Eighth European Seminar on Precision Optics Manufacturing**. Proceedings SPIE, 2021. v. 11853, p. 118530D.
- AVOGADRO. Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.2. Disponível em: < <http://avogadro.cc/>>. Acesso em: 10 out. 2021.
- BARONE, V.; COSSI, M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 11, p. 1995-2001, 1998.
- BECKE, A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648, 1993.
- BIBI, T. et al. Second-order NLO properties and two-states switching effects of transition metal redox complexes of iron and cobalt: A DFT study. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 107, p. 107975, 2021.
- BORGHETTI, M. et al. Future sensors for smart objects by printing technologies in industry 4.0 scenario. **Energies**, v. 13, n. 22, p. 5916, 2020.
- BRANDÃO, I. et al. Applicability of DFT functionals for evaluating the first hyperpolarizability of phenol blue in solution. **The Journal of Chemical Physics**, v. 154, n. 9, p. 094501, 2021.
- CASTET, F. et al. Reference molecules for nonlinear optics: A joint experimental and theoretical investigation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 2, p. 024506, 2012.
- CHEN, Z.; OBAID, S. N.; LU, L. Recent advances in organic optoelectronic devices for biomedical applications. **Optical Materials Express**, v. 9, n. 9, p. 3843, 2019.
- CLARK, T. et al. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. † The 3-21+G basis set for first-row elements, Li–F. **Journal of Computational Chemistry**, v. 4, n. 3, p. 294-301, 1983.
- COLWELL, S. M. et al. The determination of hyperpolarisabilities using density functional theory. **Chemical Physics Letters**, v. 210, n. 1-3, p. 261-268, 1993.
- COSSI, M. et al., Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. **Journal of Computational Chemistry**, v. 24, n. 6, p. 669-681, 2003.

- DELAIRE, J. A.; NAKATANI, K. Linear and nonlinear optical properties of photochromic molecules and materials. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 5, p. 1817–1846, 2000.
- DINI, D.; CALVETE, M. J. F.; HANACK, M. Nonlinear optical materials for the smart filtering of optical radiation. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 22, p. 13043–13233, 2016.
- DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLER, J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 54, n. 2, p. 724, 1971.
- EVANS, O. R.; LIN, W. Crystal engineering of materials based on metal–organic coordination networks. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 7, p. 511–522, 2002.
- FERREIRA, D. E. C. et al. Molecular properties of coordination compounds of the croconate ion with first-row divalent transition metals: a quantum mechanical study. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 7, p. 1379–1387, 2007.
- GARMIRE, E. Nonlinear optics in daily life. **Optics Express**, v. 21, n. 25, p. 30532–30544, 2013.
- GHANAVATKAR, C. W.; MISHRA, V. R.; SEKAR, N. Review of NLO phoric azo dyes - Developments in hyperpolarizabilities in last two decades. **Dyes and Pigments**, v. 191, p. 109367, 2021.
- GOWER, M. C. Industrial applications of laser micromachining. **Optics Express**, v. 7, n. 2, p. 56–67, 2000.
- GU, B. et al. Molecular nonlinear optics: recent advances and applications. **Advances in Optics and Photonics**, v. 8, n. 2, p. 328–369, 2016.
- HANWELL, M. D. et al. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, v. 4, p. 17, 2012.
- HARIHARAN, P. C.; POPLER, J. A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. **Theoretica Chimica Acta**, v. 28, p. 213–222, 1973.
- HEADLEY, A. D. Substituent effects on the basicity of dimethylamines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n. 8, p. 2347–2348, 1987.
- HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLER, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extension of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 56, n. 5, p. 2257, 1972.
- HEHRE, W. J. et al. A scale of directional substituent polarizability parameters from ab initio calculations of polarizability potentials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 7, p. 1711–1712, 1986.
- KANIS, D. R.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 1, p. 195–242, 1994.
- KARANASSIOS, V.; FITZGERALD, R. The Internet of Things (IoT) for a smartphone-enabled optical spectrometer and their use on-site and (potentially) for Industry 4.0. In: DRUY, M. A. et al. **Next-Generation Spectroscopic Technologies XI**. Proceedings SPIE, 2018. v. 10657, p. 1065705.

- KHALID, M. et al. First principles study of electronic and nonlinear optical properties of A–D– π –A and D–A–D– π –A configured compounds containing novel quinoline-carbazole derivatives. **RSC Advances**, v. 10, n. 37, p. 22273–22283, 2020.
- KLEMBT, S. Light detection nears its quantum limit. **Nature**, v. 597, n. 7877, p. 483–484, 2021.
- KULASEKERA, E. et al. DFT Calculation of Static First Hyperpolarizabilities and Linear Optical Properties of Metal Alkynyl Complexes. **Organometallics**, v. 33, n. 10, p. 2434–2447, 2014.
- KUZYK, M. G.; SINGER, K. D.; STEGEMAN, G. I. Theory of Molecular Nonlinear Optics. **Advances in Optics and Photonics**, v. 5, n. 1, p. 4–82, 2013.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, p. 785, 1988.
- LEVINE, B. F. Donor-acceptor charge transfer contribution to the second order hyperpolarizability. **Chemical Physics Letters**, v. 37, n. 3, p. 516–520, 1976.
- LI, H. et al. Flexible and stretchable inorganic optoelectronics. **Optical Materials Express**, v. 9, n. 10, p. 4023–4049, 2019.
- FRISCH, M. J. et al. **GAUSSIAN 09, Revision D.01**, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- MARDER, S. R.; BERATAN, D. N.; CHENG, L.-T. Approaches for optimizing the first electronic hyperpolarizability of conjugated organic molecules. **Science**, v. 252, p. 103–106, 1991.
- MARDER, S. R. et al. Large first hyperpolarizabilities in push-pull polyenes by tuning of the bond length alternation and aromaticity. **Science**, v. 263, n. 5146, p. 511–514, 1994.
- MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal solvation model based on solute electron density and a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 18, p. 6378–6396, 2009.
- MAROULIS, G. Applying conventional ab initio and density functional theory approaches to electric property calculations. Quantitative aspects and perspectives. **Structure and Bonding**, v. 149, p. 95–129, 2012.
- MARTINEK, R. et al. Advanced methods for fiber-optic sensor signal processing. In: DU, H. H.; MENDEZ, A.; BALDWIN, C. S. (Coord.) *Fiber optic sensors and applications XV*. Proceedings SPIE, 2018. v. 10654, p. 106541D.
- MUHAMMAD, N. et al. Laser cutting of coronary stents: progress and development in laser based stent cutting technology. **Key Engineering Materials**, v. 660, p. 345–350, 2015.
- OSTROVERKHOVA, O. Organic optoelectronic materials: mechanisms and applications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 22, p. 13279–13412, 2016.
- OU DAR, J. L.; CHEMLA, D. S. Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relation to the excited state dipole moment. **The Journal of Chemical Physics**, v. 66, n. 6, p. 2664–2668, 1977.

- PASCHOAL, D.; COSTA, M. F.; DOS SANTOS, H. F. NLO-X (X = I-III): New Gaussian basis sets for prediction of linear and nonlinear electric properties. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 114, n. 12, p. 796–804, 2014.
- PASCHOAL, D.; DOS SANTOS, H. F. Assessing the quantum mechanical level of theory for prediction of linear and nonlinear optical properties of push-pull organic molecules. **Journal of Molecular Modeling**, v. 19, n. 5, p. 2079–2090, 2013.
- PASCHOAL, D.; DOS SANTOS, H. F. Computational protocol to predict hyperpolarizabilities of large π -conjugated organic push-pull molecules. **Organic Electronics**, v. 28, p. 111–117, 2016.
- PIXABAY. Disponível em: <<https://pixabay.com/pt/photos/verde-laser-raios-de-luz-1757807/>>. Acesso em 09 fev. 2022a.
- PIXABAY. Disponível em: <<https://pixabay.com/pt/photos/tecnologia-de-fibra-%c3%b3ptica-luz-cabo-2749586/>>. Acesso em 09 fev. 2022b.
- PIXABAY. Disponível em <<https://pixabay.com/pt/photos/bitcoin-minera-%c3%a7%c3%a3o-processador-3369039/>>. Acesso em 09 fev. 2022b.
- PNGWING. Disponível em: <<https://www.pngwing.com/pt/free-png-yqfgr>>. Acesso em 09 fev. 2022.
- REIS, H. Problems in the comparison of theoretical and experimental hyperpolarizabilities revisited. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 1, p. 014506, 2006.
- RIGHINI, G. C. et al. From flexible electronics to flexible photonics: A brief overview. **Optical Materials**, v. 115, p. 111011, 2021.
- SCALMANI, G.; FRISCH, M. J. Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 11, p. 114110, 2010.
- SEKINO, H.; BARTLETT, R. J. Molecular hyperpolarizabilities. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 4, p. 3022–3037, 1993.
- STEPHENS, P. J. et al. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.
- VELA, A.; GAZQUEZ, J. L. A relationship between the static dipole polarizability, the global softness, and the Fukui function. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 4, p. 1490–1492, 1990.
- VIVAS, M. G. et al. Chapter 8 - First-order hyperpolarizability of organic molecules: hyper-Rayleigh scattering and applications. In: GUPTA, V. P.; OZAKI, Y. (Coord.). **Molecular and Laser Spectroscopy. Advances and Applications: Volume 2**. Amsterdam: Elsevier, 2020. p. 275–314.
- WANG, L. et al. The development of design and manufacture techniques for bioresorbable coronary artery stents. **Micromachines**, v. 12, n. 8, p. 990, 2021.
- WILLETTS, A.; RICE, J. E.; BURLAND, D. M. Problems in the comparison of theoretical and experimental hyperpolarizabilities. **The Journal of Chemical Physics**, v. 97, n. 10, p. 7590, 1992.

XUE, X. et al. Photoswitchable nonlinear optical properties of metal complexes. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 1, p. 13–22, 2018.

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