

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifique e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, (dia) de (mês) de (ano).

Assinatura do/a discente: Mateus RB.

Programa: PPGQ

Nome completo: Mateus Rodrigues Barbosa.

Título do Trabalho: Tratamento explícito do efeito de rebote nas propriedades de óptica não-linear em derivadores de Chalcogenos utilizando a metodologia QM/MM sequencial.

Nível: Mestrado () Doutorado

Orientador/a: Heilbee C.B. de Oliveira



UnB

Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

**Tratamento explícito do efeito de solvente
nas propriedades de óptica não-linear em
derivados de chalconas utilizando a
metodologia QM/MM sequencial.**

Autor: Mateus R. Barbosa

Orientador: Dr. Heibbe C. B. de Oliveira

Coorientador: Dr. Daniel F. Scalabrini Machado

BRASÍLIA,

4 de Janeiro de 2021



Universidade de Brasília

Dissertação de Mestrado

**Tratamento explícito do efeito de solvente
nas propriedades de óptica não-linear em
derivados de chalconas utilizando a
metodologia QM/MM sequencial.**

Autor:

Mateus R. Barbosa

Orientador:

Dr. Heibbe C. B. de Oliveira

Coorientador:

Dr. Daniel F. Scalabrini Machado

*Dissertação apresentada ao
programa de pós-Graduação em
Química como pré-requisito
para a obtenção do título de
mestre em química. LMSC
Instituto de Química*

BRASÍLIA,
4 de Janeiro de 2021

Resumo

Neste trabalho, foi realizado um estudo sobre as propriedades óticas não-lineares estáticas e dinâmicas (0.04282 U.A.) de 12 derivados de chalconas, incorporando efeitos de solvente por meio de uma distribuição de pontos de carga, obtida por meio de dinâmica Monte-carlo, em sua estrutura eletrônica para avaliar o impacto nas propriedades elétricas destas moléculas. O tratamento explícito foi realizado por meio do método S-QM/MM desenvolvido por Coutinho e colaboradores, utilizando dinâmica molecular Monte Carlo implementada no programa DICE. Nominalmente, as simulações foram realizadas em dois solventes de polaridades contrastantes, clorofórmio e DMSO. Uma simulação separada, realizada em DCM, foi realizada sobre a chalcona C-3, estudada por Abegão e colaboradores, a fim de avaliar a precisão de diferentes funcionais de troca-correlação de natureza distinta sobre as propriedades óticas de derivados de chalcona, contrapondo estes resultados com os dados experimentais da literatura, para determinar o melhor nível de cálculo para os derivados de chalcona deste estudo. Os resultados obtidos mostram que tanto a polaridade do solvente como a força relativa dos grupos doadores têm um impacto significativo, porém não trivial, nas propriedades elétricas, em especial na primeira e segunda hiperpolarizabilidade. Do ponto de vista estrutural, as respostas ONL de ordem superior são intensificadas dramaticamente quando a chalcona é modificada em sua geometria básica ao reposicionar o grupo carbonila mais próximo de um grupo aceptor mais forte e aumentando o sistema π -conjugado.

Abstract

In this work, a detailed study was carried out on the static and dynamical (0.04282 U.A.) nonlinear optical properties of 12 chalcone-derivatives, including solvent effects by a charge field, obtained in a Monte-Carlo molecular dynamic, on their electronic structure to assess its impact on the electric properties in this class of molecules. The explicit solvation treatment was performed relying on the S-QM/MM method developed by Coutinho and coworkers, by means of the Monte Carlo molecular dynamics as implemented in the DICE code. Namely, the simulations were performed utilizing two solvents of contrasting polarities, chloroform and DMSO. An additional simulation was performed separately, in order to evaluate the accuracy of different flavors of exchange-correlation functionals on the optical properties of chalcone-derivatives, comparing its performance with experimental measurements reported in literature. Our results show that both solvent polarity and relative strength of the electron-donating groups significantly affect, although non-trivially, the electric properties, especially the first and second hyperpolarizability. From a structural standpoint, higher order NLO responses are enhanced dramatically when the chalcone moiety has its pristine geometry modified to bring about the carbonil fragment closer to the strongest acceptor group and also lengthening of the π -conjugated system.

Conteúdo

Resumo	i
Abstract	ii
1 Introdução	1
2 Fundamentação Teórica	6
2.1 Métodos de Estrutura Eletrônica	6
2.1.1 Teoria do Funcional de Densidade	7
2.1.2 Teoria da Perturbação	13
2.2 Propriedades Elétricas	16
2.2.1 Ótica não-linear	16
2.3 Método QM/MM Sequencial	19
2.3.1 Simulação Estocástica	20
2.3.2 Algoritmo DICE	22
2.3.3 Configuração Eletrostática Média do Solvente	23
2.3.4 Algoritmo ASEC para Relaxamento de Cargas	24
3 Metodologia	26
3.1 Sistema	26
3.2 Detalhes Computacionais	28
3.3 Convergência do sistema	31
4 Resultados e Discussão	33
4.1 Seleção de Funcionais DFT para os Derivados de Chalconas	34
4.2 Momento de Dipolo	39
4.3 GAP HOMO-LUMO	42
4.4 Polarizabilidade	45
4.5 Primeira Hiperpolarizabilidade	47
4.6 Segunda Hiperpolarizabilidade	51
4.7 TDA	54

5	Conclusões	60
A	Monte Carlo	70
A.1	Amostragem Metropolis	70
A.2	NVT e NPT	71
B	Valores para as Propriedades ONL	73
B.1	Momento de Dipolo	73
B.2	Polarizabilidade	76
B.3	Primeira Hiperpolarizabilidade	77
B.4	Segunda Hiperpolarizabilidade	82
C	Otimização dos funcionais	84

Lista de Figuras

1.1	Resposta linear, quadrática e cúbica da polarização de um sistema molecular em função da intensidade da componente elétrica da radiação incidente. A resposta linear é $P_L = \varepsilon_0 \chi E$ e a não-linear é dada por $P_{NL} = \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots$	2
1.2	Estrutura básica para construção de moléculas com resposta ONL.	3
1.3	Estrutura molecular básica das chalconas estudadas no presente trabalho.	5
2.1	Adaptação do esquema geométrico para avaliação da integral 2.22, extraído do livro texto de C. Cramer ¹	12
2.2	Representação de (a) uma molécula apolar; (b) uma polar; (c) adição vetorial no plano; (d) adição vetorial no espaço ²	18
2.3	Representação Esquemática de uma simulação S-QM/MM no programa DICE.	23
2.4	Representação esquemática do metodo ASEC. η configurações descorrelacionadas de moléculas de solvente em torno do soluto são sobrepostas em uma única configuração ASEC, que então, tem suas cargas parciais q_i normalizadas por η	24
2.5	Representação Esquemática do Algoritmo ASEC, DICE representa o esquema 2.3, caixas em azul são processos clássicos e caixas em verde processos quânticos.	25
3.1	Geometrias de todos os derivados de chalconas estudados. As imagens representam as conformações utilizadas no estudo das propriedades elétricas e fotofísicas.	27
3.2	Geometria da chalcona C-3 estudada por Abegão e colaboradores ³	28
3.3	Esquema pictórico de convergência das cargas parciais do soluto em termos do momento de dipolo (em unidades arbitrárias) empregados na aproximação ASEC.	32

4.1	Desvio entre os resultados DFT/6-31+G(d) e a medida experimental na primeira hiperpolarizabilidade β_{HRS} , os funcionais em verde estão dentro da margem de erro experimental, enquanto os funcionais em azul não.	36
4.2	Desvio entre os resultados B3LYP/6-31+G(d) e a medida experimental na primeira hiperpolarizabilidade β_{HRS} variando a quantidade de E_x^{HF} entre 15% e 25%, os funcionais em verde estão dentro da margem de erro experimental, enquanto os funcionais em azul não.	37
4.3	Osciladores e espectro de absorção UV-Vis experimental da chalcona C-3 sintetizada por Abegão e colaboradores ³	39
4.4	Momento de dipolo μ (D) calculado em molécula isolada (verde) ou solvatada via metodologia de solvatação explícita S-QM/MM(Azul/ CHCl_3 ; Vermelho/DMSO), para a família A de derivados de chalconas.	40
4.5	Momento de dipolo μ (D) calculado em molécula isolada (verde) ou solvatada via metodologia de solvatação explícita S-QM/MM(Azul/ CHCl_3 ; Vermelho/DMSO), para a família B de derivados de chalconas.	41
4.6	Momento de dipolo μ (D) calculado em molécula isolada (verde) ou solvatada via metodologia de solvatação explícita S-QM/MM(Azul/ CHCl_3 ; Vermelho/DMSO), para a família C de derivados de chalconas.	41
4.7	Variação do GAP HOMO-LUMO (eV) determinado usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família A.	42
4.8	Variação do GAP HOMO-LUMO (eV) determinado usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família B.	43
4.9	Variação do GAP HOMO-LUMO determinado (eV) usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família C.	43
4.10	Variação da polarizabilidade $\alpha(10^{-24}$ esu) dinâmica (0.04282 U.A.) e estática determinado usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família A.	46
4.11	Variação da polarizabilidade $\alpha(10^{-24}$ esu) dinâmica (0.04282 U.A.) e estática determinado usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família B.	46
4.12	Variação da polarizabilidade $\alpha(10^{-24}$ esu) determinado dinâmica (0.04282 U.A.) e estática usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família C.	47

4.13	Varição da primeira hiperpolarizabilidade total $\beta_{Tot}(10^{-30}$ esu) dinâmica (0.04282 U.A.) e estática determinada usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família A.	48
4.14	Varição da primeira hiperpolarizabilidade total $\beta_{Tot}(10^{-30}$ esu) dinâmica (0.04282 U.A.) e estática determinada usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família B.	49
4.15	Varição da primeira hiperpolarizabilidade total $\beta_{Tot}(10^{-30}$ esu) dinâmica (0.04282 U.A.) e estática determinada usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família C.	49
4.16	Varição de $\beta_{Vec}(10^{-30}$ esu) dinâmica (0.04282 U.A.) e estática determinada usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família A.	50
4.17	Varição da segunda hiperpolarizabilidade total $\gamma_{Tot}(10^{-36}$ esu) dinâmica (0.04282 U.A.) e estática determinada usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família A.	51
4.18	Varição da segunda hiperpolarizabilidade total $\gamma_{Tot}(10^{-36}$ esu) dinâmica (0.04282 U.A.) e estática determinada usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família B.	52
4.19	Varição da segunda hiperpolarizabilidade total $\gamma_{Tot}(10^{-36}$ esu) dinâmica (0.04282 U.A.) e estática determinada usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família C.	52
4.20	Espectro UV-Vis teórico calculado via TDA-DFT no nível de cálculo PBE1PBE/6-31+G(d) para as os derivados de chalcona 1 e 2.	54
4.21	Espectro UV-Vis teórico calculado via TDA-DFT no nível de cálculo PBE1PBE/6-31+G(d) para as os derivados de chalcona 3 e 4.	55
4.22	Espectro UV-Vis e osciladores teóricos calculado via TDA-DFT PBE1PBE para a chalcona 2A solvatada em DMSO.	56
C.1	Otimização do funcional de troca e correlação LC-BLYP pelo esquema da minimização do J_{GAP}	84
C.2	Otimização do funcional de troca e correlação ω B97XD pelo esquema da minimização do J_{GAP}	85

Lista de Tabelas

4.1	Primeira hiperpolarizabilidade β_{HRS} (em 10^{-30} esu) obtidos para a chalcona C-3, em diclorometano S-QM/MM, via cálculos DFT/6-31+G(d) empregando diversos funcionais para a frequência 0.04282 U.A. * Indica valores otimizados do parâmetro ω otimizado via esquema J_{GAP} . .	36
4.2	Valores numéricos para o comprimento de onda característico (nm) obtidos para a chalcona C-3, em diclorometano S-QM/MM, via cálculos TDA-DFT em diversos funcionais. * Indica valores para funcional otimizado.	38
4.3	Valores numéricos obtidos para as energias de transição (eV), os dipolos de transição (a.u.) e a primeira hiperpolarizabilidade (10^3 a.u.) por meio do modelo de três níveis para os sistemas chalcônicos que apresentaram comportamento diferenciado.	57
4.4	Valores numéricos obtidos para a segunda hiperpolarizabilidade e suas componentes (10^3 a.u.) por meio do modelo de três níveis para os sistemas chalcônicos que apresentaram comportamento diferenciado. .	59
B.1	Valores numéricos para o momento de dipolo μ (D) da família A de derivados de chalcona.	73
B.2	Valores numéricos para o momento de dipolo μ (D) da família B de derivados de chalcona.	73
B.3	Valores numéricos para o momento de dipolo μ (D) da família C de derivados de chalcona.	74
B.4	Valores numéricos obtidos para as energias de transição (eV) os dipolos de transição (a.u.) e a primeira hiperpolarizabilidade (10^3 a.u.) por meio do modelo de três níveis para os sistemas chalconicos que apresentaram comportamento diferenciado.	75
B.5	Valores numéricos para polarizabilidade linear (10^{-24} esu) dinâmico e estático da família A de derivados de chalcona.	76
B.6	Valores numéricos para polarizabilidade linear (10^{-24} esu) dinâmico e estático da família B de derivados de chalcona.	76

B.7	Valores numéricos para polarizabilidade linear (10^{-24} esu) dinâmico e estático da família C de derivados de chalcona.	77
B.8	Valores numéricos para primeira hiperpolarizabilidade total (10^{-30} esu) dinâmico e estático da família A de derivados de chalcona.	77
B.9	Valores numéricos para primeira hiperpolarizabilidade total (10^{-30} esu) dinâmico e estático da família B de derivados de chalcona.	78
B.10	Valores numéricos para primeira hiperpolarizabilidade total (10^{-30} esu) dinâmico e estático da família C de derivados de chalcona.	78
B.11	Valores numéricos para β_{Vec} (10^{-30} esu) dinâmico e estático da família A de derivados de chalcona.	79
B.12	Valores numéricos para β_{Vec} (10^{-30} esu) dinâmico e estático da família B de derivados de chalcona.	79
B.13	Valores numéricos para β_{Vec} (10^{-30} esu) dinâmico e estático da família C de derivados de chalcona.	80
B.14	Valores numéricos para β_{HRS} (10^{-30} esu) da família A de derivados de chalcona.	80
B.15	Valores numéricos para β_{HRS} (10^{-30} esu) da família B de derivados de chalcona.	80
B.16	Valores numéricos para β_{HRS} (10^{-30} esu) da família C de derivados de chalcona.	81
B.17	Valores numéricos para segunda hiperpolarizabilidade total (10^{-36} esu) dinâmico e estático da família A de derivados de chalcona.	82
B.18	Valores numéricos para segunda hiperpolarizabilidade total (10^{-36} esu) dinâmico e estático da família B de derivados de chalcona.	82
B.19	Valores numéricos para segunda hiperpolarizabilidade total (10^{-36} esu) dinâmico e estático da família C de derivados de chalcona.	83

Lista de Abreviações

ASEC	Avarege Solvent Eletrostatic Configuration
BCP	Bond Critical Point
BCP-L	The leftmost Bond Critical Point in streptocyanine main chain
BCP-R	The rightmost Bond Critical Point in streptocyanine main chain
BEA	Bond Ellipticity Alternation
BEDA	Bond Electron Density Alternation
BELA	Bond Laplacian of Electron Density Alternation
BLA	Bond Length Alternation
BO	Born-Oppenheimer Aproximation
BOA	Bond Order Alternation
BP	Bond Path
CP	Critical Point
CCP	Cage Critical Point
CCSD	Coupled Cluster Single-Doble
CPKS	Coupled Pertubated Kohn-Sham
DFT	Density Functional Theory
FEG	Free Energy Gradient
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
HOMO	Highest Occupied Molecule Orbital
HRS	Hyper Rayleigh Scattering
KS	Kohn-Sham
LHI	Ligação de Hidrogênio Intramolecular
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MM	Molecular Mechanics
MP2	Møller-Plesset de 2^o Ordem
MPPT	Møller-Plesset Perturbation Theory
ONL	Óptica não Linear
NPT	Número de moléculas, Pressão e Temperatura constantes
NVT	Número de moléculas, Volume e Temperatura constantes

NACP	Nuclear Attractor Critical Point
RCP	Ring Critical Point
RMSD	Root Mean Square Deviation
SCF	Self Constant Field
SHG	Second Harmonic Generation
S-QM/MM	Sequential-Quantum Mechanics/Molecular Mechanics
QM/MM	Quantum Mechanics/Molecular Mechanics
QM	Quantum Mechanics
TD	Time-Dependent
XC	Exchange-Correlation

Capítulo 1

Introdução

O laser, desenvolvido por Maiman em 1960⁴, permitiu que a componente elétrica da luz, quando gerada por um laser em qualquer frequência, tivesse um aumento em sua magnitude, levando ao surgimento de feixes de radiação eletromagnética com campos elétricos muito maiores do que os vistos até então. O estudo da interação deste tipo de radiação eletromagnética com a matéria mostrou que a resposta da polarização do sistema gerada por essa interação possui comportamento não-linear com o aumento da intensidade da componente elétrica da radiação incidente, $P = \varepsilon_0\chi E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots = P_L + P_{NL}$, em que $P_L = \varepsilon_0\chi E$ é a resposta linear da polarização e $P_{NL} = \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots$ representa a origem da resposta não-linear (ver figura 1.1). O campo de estudo deste tipo de interação recebe o nome de óptica não-linear (ONL).

Materiais orgânicos com alta resposta ONL apresentam um grande valor tecnológico, sendo estudados em diversos trabalhos de fotônica, como: fotodiodos orgânicos aplicados em imagens⁵, transistores de emissão a luz⁶ e geração de segundo harmônico (do inglês *Second Harmonic Generation-SGH*)⁷. São escolhidas estruturas orgânicas pelo fato destas apresentarem um alto potencial de resposta não-linear, além de terem uma maior versatilidade de síntese quando comparadas com compostos inorgânicos⁸.

Em seu trabalho de 1977, Oudar e Chemla relacionaram as respostas não-lineares com a estrutura eletrônica do sistema-alvo⁹. O modelo proposto por Oudar e Chemla foi elaborado como uma aproximação de dois níveis quânticos que correlaciona a diferença de energia entre o orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) e o orbital desocupado de mais baixa energia (LUMO), isto é, o *GAP* HOMO-LUMO, com a intensidade da resposta ONL de primeira e segunda ordem. Deste modo, a estrutura básica de uma molécula com aplicações em ONL deve ter algumas características que influenciam nas propriedades ONL deste. Dentre estas, cabe destacar: a presença de uma

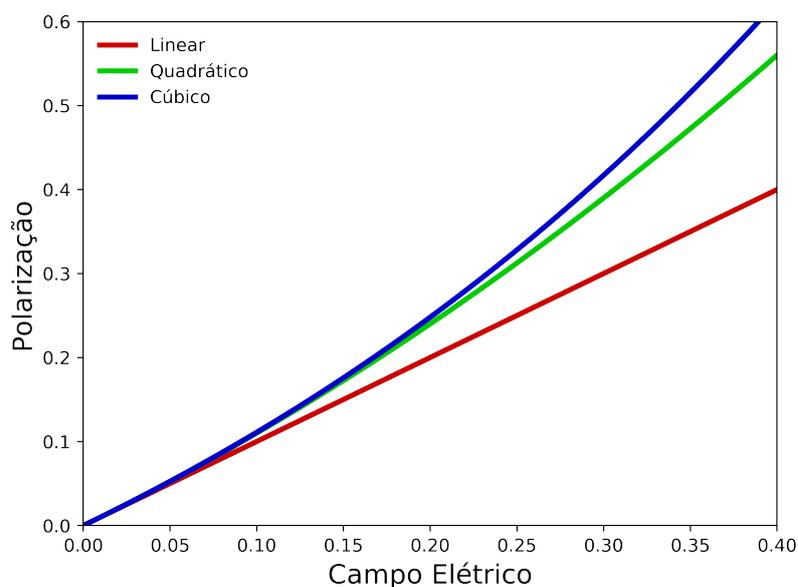


Figura 1.1: Resposta linear, quadrática e cúbica da polarização de um sistema molecular em função da intensidade da componente elétrica da radiação incidente. A resposta linear é $P_L = \varepsilon_0\chi E$ e a não-linear é dada por $P_{NL} = \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots$

cadeia altamente insaturada (π conjugada), a presença de grupos doadores/aceptores de densidade eletrônica e o ambiente químico envolto ao sistema. Essa estrutura é denominada sistema *push-pull* estando representada na figura 1.2.

O caráter preditivo da química computacional a colocou como protagonista no estudo de novos materiais ONL, de forma que vários trabalhos que buscam descrever condições ótimas para as respostas ONL são divulgados todos os anos¹⁰⁻¹³.

As chalconas, classe de moléculas orgânicas formada por cetonas insaturadas ligadas a anéis aromáticos em suas extremidades¹⁴, ganharam destaque em estudos de propriedades ONL sendo descritas como promissoras na construção de dispositivos de fotônica não-linear¹⁵ e em aplicações de SHG¹⁶. Muitos trabalhos teórico-experimentais vêm sendo publicados nos últimos anos^{3,17,18}, salientando o interesse acadêmico na melhora da resposta ONL desta classe.

Este trabalho tem como objetivo investigar, teoricamente, o efeito do ambiente químico nas propriedades ONL de derivados de chalcona. O presente efeito se deve às mudanças causadas na densidade eletrônica do soluto oriundas de interações eletrostáticas e de troca decorrentes da presença das moléculas de solvente. Essa alteração na densidade eletrônica acarreta mudanças na polaridade, cargas parciais dos átomos e dos parâmetros geométricos do soluto, levando a mudanças na resposta ONL deste.

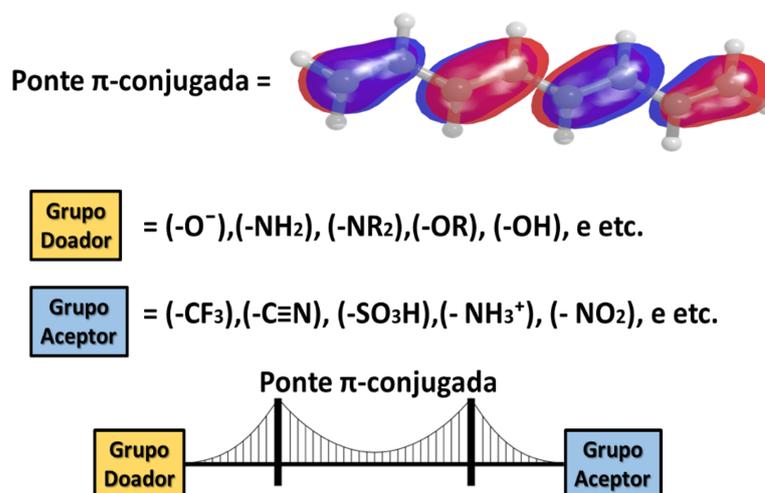


Figura 1.2: Estrutura básica para construção de moléculas com resposta ONL.

Esta influência foi extensivamente investigada por meio de métodos de solvatação implícita^{10,19}, onde a influência da polaridade do solvente bem como o impacto do uso de diferentes níveis de cálculo é descrito. Os métodos de solvatação implícita apresentam uma elevada eficiência, ou seja, o tempo de cálculo praticamente não sofre alteração com a inclusão de metodologias implícitas. No entanto, estes apresentam limitações²⁰, uma vez que efeitos oriundos de interações intermoleculares se perdem. O uso dos métodos explícitos de solvatação contorna certas limitações da metodologia implícita. Nesse tipo de tratamento, uma vez que cada molécula de solvente é explicitamente tratada, a contribuição total das moléculas de solvente (clássica ou quântica) é incluída no sistema. Para isso, as equações de movimento, sejam elas clássicas ou quânticas, são resolvidas recursivamente levando a um posicionamento explícito das moléculas de solvente ao redor do soluto.

Dentre esses métodos, os mais difundidos para tratamento explícito do efeito de solvente são as dinâmicas moleculares ou quânticas. Esse tipo de tratamento é mais robusto, levando em consideração fatores comumente desprezados pelas metodologias implícitas (por exemplo, efeitos de longo alcance que ocorrem em líquidos reais), porém, essa metodologia é pouco eficiente, assim o custo computacional de uma dinâmica é elevado.

A metodologia usada no presente trabalho busca reduzir a onerosidade dos métodos de solvatação explícita comuns, utilizando a abordagem QM/MM sequencial (*Quantum Mechanics/ Molecular Mechanics*), em que cria-se a distribuição das moléculas de solvente por meio de cálculos de mecânica clássica, enquanto a propriedade

de interesse é calculada por métodos de mecânica quântica que levam em consideração apenas a contribuição eletrostática da interação soluto solvente, após obter arranjos das moléculas do solvente em torno do soluto-alvo²¹. Essa metodologia já está bem consolidada na literatura por estudos do efeito do ambiente químico em diversas propriedades²²⁻²⁵. Dentre esses trabalhos vale destacar o trabalho desenvolvido por Colherinhas e colaboradores²⁵, onde propriedades de óptica não-linear de derivados de azo-enaminonas, solvatados por água e metanol foram investigados e também, o trabalho de Torres e colaboradores²⁴, onde a primeira hiperpolarizabilidade de corantes a base do íon piridínio em solução foi estudada.

Com o intuito de se aumentar a eficiência computacional e facilitar o uso da metodologia QM/MM sequencial, uma nova implementação computacional do protocolo da configuração eletrostática média proposto por Coutinho e colaboradores^{26,27}, foi construída. Essa implementação particiona as simulações de mecânica molecular em simulações menores (e conseqüentemente mais rápidas), além de tornar o processo iterativo de relaxamento de cargas (descrito pelo protocolo) e obtenção de resultados de maneira automatizada. Desse modo, a metodologia explícita usada para tratar o efeito solvente de derivados de chalcona em suas respostas ONL tem um custo computacional pequeno, quando comparado às metodologias explícitas convencionais.

A geometria molecular e eletrônica em qualquer sistema pode ser, em diferentes extensões, afetada em decorrência das interações do soluto com as moléculas do meio solvatante. Logo, é natural esperar que as propriedades elétricas, em especial as de ordem superior, possam ser radicalmente modificadas em virtude destas interações. Compostos que apresentam bandas de transferência de carga são severamente afetados pela polaridade do solvente em que se encontra como bem reportado na literatura^{28,29}. Conseqüentemente, o tratamento adequado das interações soluto-solvente visando melhor caracterizar as propriedades elétricas para melhorar a comparação entre teoria e experimento é extremamente bem-vindo.

Este trabalho objetiva o tratamento de solventes de polaridades opostas nas propriedades elétricas de moléculas derivadas de chalcona através da abordagem S-QM/MM desenvolvida por Coutinho e colaboradores²¹. Neste contexto, uma atenção especial é dada para a primeira (β) e segunda (γ) hiperpolarizabilidade, e o efeito do tratamento do efeito de solvente por meio de uma distribuição de pontos de carga em 2 solventes de polaridade contrastante, o clorofórmio (CHCl_3 , apolar) e o dimetilsulfóxido (DMSO, polar). Chalconas (1,3-diaril-2-propen-1-onas) são definidas como cetonas α,β -insaturadas (Figura 1.3), onde tanto a carbonila quanto o fragmento olefínico estão ligados a anéis aromáticos, presentes em vários estudos de isolamento, identificação e investigação de propriedades biológicas, com um amplo espectro de

utilização.

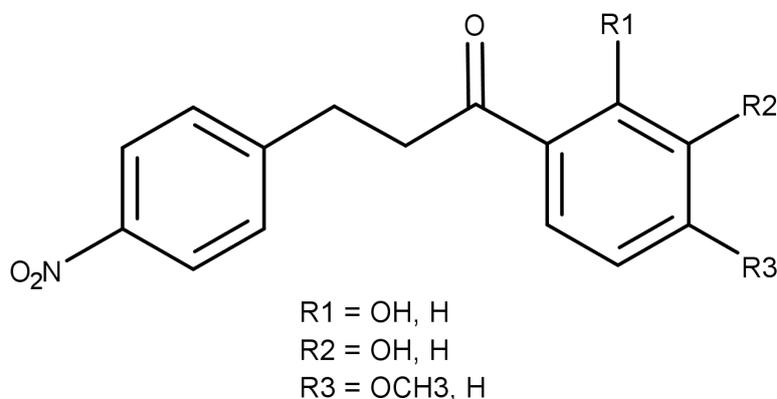


Figura 1.3: Estrutura molecular básica das chalconas estudadas no presente trabalho.

Nesse estudo, as propriedades elétricas de 12 diferentes estruturas moleculares de chalconas, obtidas variando diversos grupos doadores e aceptores de elétrons bem como suas posições na estrutura molecular, foram determinadas por meio de métodos de química quântica empregando a teoria DFT (do inglês, *Density Functional Theory*), utilizando diferentes funcionais de correlação e troca. Os efeitos de solventes foram tratados explicitamente utilizando simulações Monte Carlo que serão mais detalhadas na seção de Metodologia.

O capítulo 2 desta dissertação é dedicado a um levantamento de fundamentação teórica utilizada no desenvolvimento deste trabalho. No capítulo 3 serão explicitadas as técnicas computacionais utilizadas para tratar o efeito de solvente e determinar as propriedades elétricas dos derivados de chalcona. No capítulo 4 são apresentados os resultados e a discussão dos resultados obtidos nessa dissertação. O capítulo 5 está dedicado às principais conclusões bem como as perspectivas. Para evitar uma proliferação desnecessária de tabelas no capítulo 4, reservamo-las para a seção de apêndices.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Nesta seção será construída uma explanação a respeito das principais teorias abordadas no presente trabalho. Inicialmente, o enfoque será dado aos métodos de estrutura eletrônica utilizados no decorrer deste estudo. Em seguida, é fornecida uma breve discussão a respeito das propriedades elétricas, em especial no que se refere a óptica não linear, uma vez que este é o principal enfoque desta dissertação. Finalmente, as principais teorias usadas na metodologia explícita de tratamento de solvante escolhida serão discutidas.

2.1 Métodos de Estrutura Eletrônica

A função de onda de um sistema com N elétrons e M núcleos depende de $3N$ coordenadas espaciais e N coordenadas de spin. Segundo a aproximação de Born-Oppenheimer, o Hamiltoniano eletrônico de tal sistema, em unidades atômicas ($e = m_e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$), é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{k>i}^N \frac{1}{r_{ik}}, \quad (2.1)$$

em que i e k representam os elétrons e j os núcleos. A atuação do operador acima em uma função de onda (estado quântico), permite o cálculo da energia do sistema de N elétrons e M núcleos. Uma das primeiras estratégias de resolução a ser difundida no meio científico foi a aproximação de Hartree-Fock (HF). No entanto, tal teoria falha ao negligenciar a correlação eletrônica. Desta forma, inúmeras pesquisas foram realizadas, buscando novos caminhos para a resolução da equação 2.1, ou maneiras de se corrigir o método HF. Dentre esses trabalhos, a teoria do funcional de densidade e a teoria perturbativa de Møller-Plesset, se destacaram.

2.1.1 Teoria do Funcional de Densidade

A onerosidade do custo computacional dos métodos pós-HF, advinda do excesso de informações e da ausência de interpretação física da função de onda, gerou uma procura por alternativas a serem usadas na obtenção de energia e outras propriedades eletrônicas. A densidade eletrônica, dada pela equação 2.2, foi usada por Thomas³⁰ e Fermi³¹, em 1927, no modelo que ficou conhecido como modelo Thomas-Fermi³². No entanto, tal modelo não obteve sucesso em cálculos de estrutura eletrônica, caindo no esquecimento até meados da década de 60.

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 dx_1 dx_2 \cdots dx_n = N. \quad (2.2)$$

Em 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn publicaram o trabalho que deu origem a Teoria do Funcional de Densidade (do inglês DFT - *Density Functional Theory*). Neste trabalho, foi provado que a energia de uma molécula no estado fundamental não-degenerado, sua função de onda ψ , conseqüentemente, todas as propriedades eletrônicas são unicamente determinadas pela densidade eletrônica no estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$ ³³, ou seja, a energia no estado fundamental é um funcional de ρ_0 , $E[\rho(\vec{r})]$.

Em seu trabalho de 1964, Hohenberg e Kohn apresentaram dois teoremas, os teoremas de Hohenberg-Kohn (HK), que compuseram a base da DFT. O primeiro teorema de HK diz que em sistemas de estado fundamental não-degenerado, o potencial externo $v(\vec{r})$ é um funcional único de $\rho(\vec{r})$, de modo que potenciais externos diferentes não podem produzir a mesma densidade eletrônica, definido como a interação elétron-núcleo. O segundo teorema de HK afirma que sendo ρ_q uma densidade de probabilidade eletrônica, fisicamente coerente, ρ_q segue o princípio variacional, tal como na equação 2.3.

$$\forall \rho_q, \text{ tal que, } \int \rho_q(\vec{r}) d\vec{r} = N \text{ e } \rho_q(\vec{r}) \geq 0 \longrightarrow E[0] = E[\rho_0] \geq E[\rho_q]. \quad (2.3)$$

Partindo dos teoremas de HK, o Hamiltoniano para uma molécula com N elétrons e M núcleos pode ser reescrito de acordo com a equação 2.4 abaixo:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i), \quad (2.4)$$

em que o primeiro termo representa a energia cinética eletrônica do sistema (T), seguida pela atração elétron-núcleo (V_{Ne}) e da repulsão elétron-elétron (V_{ee}).

Desse modo, a forma funcional da energia do sistema no estado fundamental $E[\rho_0]$ é escrita em termos de \bar{T} , \bar{V}_{Ne} e \bar{V}_{ee} , em que as barras representam o valor médio,

$$E_0 = E[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]. \quad (2.5)$$

Hohenberg e Kohn definiram um funcional universal (sua forma não depende de nenhum sistema molecular em particular) $F[\rho_0]$ como a soma de $\bar{T}[\rho_0]$ e $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ de modo a isolar a parte não conhecida de $E[\rho_0]$. Com o segundo teorema de HK, é possível trabalhar com $F[\rho_0]$, portanto, conhecendo $F[\rho_0]$ é possível determinar todas as propriedades eletrônicas de um sistema (com estado fundamental não-degenerado) de maneira exata e sem o uso direto da função de onda, por meio da seguinte equação:

$$E_0 = E[\rho_0] = \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + F[\rho_0]. \quad (2.6)$$

O formalismo de HK para a DFT nos apresenta apenas uma condição de existência de uma densidade eletrônica que fornece todas as propriedades moleculares de maneira exata. Entretanto, nenhum de seus dois teoremas fornecem um protocolo para determinar qual seria a densidade eletrônica exata e nem a forma explícita do funcional de interação intereletrônica que leve em conta os efeitos de correlação.

Para determinar a densidade eletrônica sem o uso da função de onda, Walter Kohn e Lu Jeu Sham, em seu trabalho de 1965, desenvolveram um protocolo, conhecido como Método de Kohn-Sham (método KS)³⁴ que, usado em conjunto com a equação 2.6, é capaz de calcular a energia do estado fundamental (assim como as propriedades eletrônicas) de um sistema. Dado um sistema com N elétrons e M núcleos que respeite as hipóteses dos teoremas de Hohenberg-Kohn, o método KS considera um sistema fictício (s) formado por N elétrons não-interagentes sobre o mesmo potencial externo do sistema original. Deste modo, o primeiro teorema de HK diz que ambos os sistemas terão a mesma densidade eletrônica, $\rho_o(\vec{r}) = \rho_s(\vec{r})$, e o Hamiltoniano para um elétron i (\hat{H}_i^{KS}) deste sistema fictício será o Hamiltoniano monoelétrônico dado pela energia cinética do elétron adicionada do potencial externo sobre este:

$$\hat{H}_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s(\vec{r}_i). \quad (2.7)$$

Uma vez que os elétrons não interagem, o Hamiltoniano total para o sistema s é dado pelo somatório dos \hat{H}_i^{KS} para todos os N elétrons do sistema:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i^{KS}. \quad (2.8)$$

Com a finalidade de separar os termos do funcional universal $F[\rho_0]$ de Hohenberg-Kohn em uma parte puramente clássica e outra parte quântica, Kohn e Sham redefiniram os termos de energia cinética e potencial elétron-elétron da equação 2.5 como,

$$\bar{T}[\rho_0] = \Delta \bar{T}[\rho] + \bar{T}_s[\rho], \quad (2.9)$$

$$\bar{V}_{ee}[\rho_0] = \Delta \bar{V}_{ee}[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (2.10)$$

em que os termos com Δ representam a diferença entre o sistema original e o sistema fictício, e a integral na segunda equação diz respeito a interação clássica (coulombiana) do sistema fictício. Substituindo os termos da equação 2.5:

$$E[\rho_0] = \bar{T}_s[\rho_s] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \Delta \bar{T}[\rho] + \Delta \bar{V}_{ee}[\rho]. \quad (2.11)$$

Para determinar $\bar{T}_s[\rho]$, o método KS volta à equação 2.8, pois uma vez que os N elétrons não interagem, a função de onda para o sistema fictício no estado fundamental é dada por um determinante de Slater¹ na forma:

$$\Psi_{s,0} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\phi_1(\vec{r}_1)\sigma_1 \cdots \phi_N(\vec{r}_N)\sigma_N|. \quad (2.12)$$

O produto $\phi_i(\vec{r}_i)\sigma_i$ é conhecido como spins-orbitais de Kohn-Sham, em que sua parte espacial $\phi_i(\vec{r}_i)$ é encontrada como a autofunção do operador 2.7³⁵. Assim, o termo $\bar{T}_s[\rho]$ é determinado analogamente a energia cinética na teoria mono-determinantal HF aplicando as regras de Slater-Condon³⁶, já que os os determinantes não diferem em nenhum spin-orbital:

$$\bar{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(1) | \nabla_i^2 | \phi_i(1) \rangle. \quad (2.13)$$

O termo $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$ já é conhecido do trabalho de Hohenberg-Kohn³³ como sendo a energia de interação núcleo-elétron dada por:

$$\bar{V}_{Ne}[\rho_0] = \langle \Phi_0 \left| \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \right| \Phi_0 \rangle = \int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.14)$$

uma vez que as densidades de probabilidade eletrônicas dos sistemas original e fictício são iguais, pode-se reescrever a integral acima como o somatório sobre todos os núcleos da interação densidade eletrônica, com os núcleos tratados pontualmente:

$$\int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} = \bar{V}_{Ne}[\rho_0] = - \sum_{j=1}^M Z_j \int \frac{\rho_s(\vec{r}_1)}{r_{1j}} d\vec{r}_1. \quad (2.15)$$

Por fim, Kohn e Sham definiram um funcional de troca-correlação, denotado por $E_{xc}[\rho]$ como sendo:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta \bar{T}[\rho] + \Delta \bar{V}_{ee}[\rho], \quad (2.16)$$

assim, substituindo os termos das equações 2.13, 2.15 e 2.16 na equação 2.11, e suprimindo a diferenciação entre as densidades eletrônicas, Kohn e Sham obtiveram a seguinte equação:

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(1) | \nabla_i^2 | \phi_i(1) \rangle - \sum_{j=1}^M Z_j \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{1j}} d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho], \quad (2.17)$$

nesta equação $E_{xc}[\rho]$ é desconhecido, porém os três primeiros termos são de simples avaliação, uma vez que a densidade eletrônica é conhecida, e ainda compõem a maior parte da energia fundamental final. Neste ponto, a DFT é uma teoria exata que leva a equações com complicações em sua resolução.

Vale notar que o funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ contém todas as informações quanto-mecânicas não descritas pelos três primeiro termos³⁷, como, por exemplo, a influência da interação elétron-elétron sobre a energia cinética de cada um dos N elétrons do sistema. Para se determinar $E[\rho]$ na equação 2.17 é preciso encontrar a densidade eletrônica que minimiza a energia do sistema, ou seja, deve-se aplicar o método variacional. Para isso é preciso determinar os orbitais de Kohn-Sham ϕ_i , que minimizem o funcional $E[\rho]$. Contudo, os orbitais KS devem permanecer ortonormais durante a minimização ($\int \phi_i^*(1)\phi_i(1)d\vec{r} = \delta_{ij}$). Esta operação é feita de modo a minimizar, simultaneamente, o funcional dependente dos orbitais de KS e seu vínculo por meio do método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange. A condição de

extremo exige que:

$$\delta \left(E[\rho] - \epsilon_i \int |\phi_i|^2 d\vec{r}_1 \right) = \frac{\partial E}{\partial \phi_i^*} - \epsilon_i \frac{\partial}{\partial \phi_i^*} \int |\phi_i|^2 d\vec{r}_1 = 0, \quad (2.18)$$

em que ϵ_i é o multiplicador de Lagrange que representa o potencial químico do sistema³⁸. O funcional energia da equação 2.17 pode ser reescrito em termos dos orbitais:

$$\begin{aligned} E[\rho] = E[\phi_i] = & - \sum_{i=1}^N \int \left(\sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{1j}} |\phi_i(1)|^2 d\vec{r}_1 \right) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(1) | \nabla_1^2 | \phi_i(1) \rangle + \\ & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \int \int |\phi_i(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_k(2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (2.19)$$

Os orbitais que minimizam o funcional acima obedecem a seguinte pseudoequação de autovetor autovalor³⁵:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{1j}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} \right] \phi_i(1) = \epsilon_i^{KS} \phi_i(1), \quad (2.20)$$

em que $\frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho}$ é definido como o potencial de troca e correlação $v_{xc}(\vec{r})$. Comparando a equação acima com a equação 2.7 podemos escrever o potencial externo como sendo:

$$v_s(1) = \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{1j}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho}, \quad (2.21)$$

o operador \hat{H}_i^{KS} , também conhecido como operador de Kohn-Sham, deve ser resolvido por métodos autoconsistentes.

A única porção da equação 2.20 que não possui uma expressão bem definida é o potencial de troca e correlação, que contém todas as correções para o funcional energia do sistema fictício não-interagente. Caso o real potencial fosse conhecido, a DFT de Kohn-Sham levaria a resultados exatos. No entanto, ainda hoje não se conhece uma forma universal para este. As pesquisas em DFT buscam aproximar da melhor maneira possível este funcional³⁹, criando funcionais aproximados que tenham melhores resultados quando aplicados a variados sistemas.

Uma importante vertente de estudo a respeito desses novos funcionais é o Método de Conexão Adiabática. Esse método faz uso do teorema de Hellmann-Feynman para obter a energia de troca-correlação, como visto na equação 2.22, abaixo¹.

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \Psi(\lambda) | V_{xc}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle d\lambda, \quad (2.22)$$

aqui λ representa a intensidade da interação elétron-elétron. Desse modo, se $\lambda = 0$ o sistema é eletronicamente não-interagente, e caso $\lambda = 1$ os elétrons do sistema possuem interação real. Uma abordagem geométrica para a avaliação da integral 2.22 foi proposta por Cramer¹.

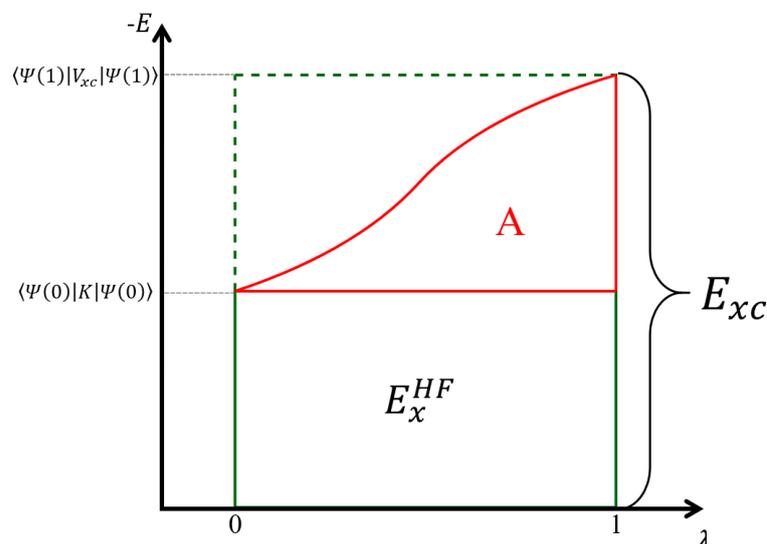


Figura 2.1: Adaptação do esquema geométrico para avaliação da integral 2.22, extraído do livro texto de C. Cramer¹.

A integral no limite não-interagente pode ser avaliada de maneira análoga a um cálculo HF convencional, uma vez que um determinante de Slater, formado por orbitais KS, é uma solução exata para um sistema não-interagente. Para avaliar, a integral no limite de interação real, observa-se na figura 2.1 que a área delimitada em vermelho é uma fração da área do retângulo superior, com área $\langle \Psi(\lambda) | V_{xc}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle - E_x^{HF}$, assim a equação 2.22 pode ser reescrita como:

$$E_{xc} = (1 - a) \langle \Psi(\lambda) | V_{xc}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle + a E_x^{HF} = (1 - a) E_{xc}^{DFT} + a E_x^{HF}. \quad (2.23)$$

Funcionais construídos por meio do Método de Conexão Adiabática, por incluírem tanto a energia de troca DFT quanto a energia de troca HF, recebem o nome de funcionais híbridos.

Em seu trabalho de 1995⁴⁰, A. Savin e H.J. Flad, propuseram separar o operador de dois elétrons, $1/r_{ij}$, em uma parte de curto alcance (SR, do inglês *Short Range*) e outra de longo alcance (LR, do inglês *Long Range*). Essa separação visava corrigir comportamentos espúrios do potencial de troca. Tal separação foi feito por intermédio da função erro ($\text{erf}(\omega r)$), em que ω representa a razão entre as regiões SR e LR, como

vista na equação, escrita em sua construção mais geral,

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\omega r_{ij})]}{r_{ij}} + \frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\omega r_{ij})}{r_{ij}}, \quad (2.24)$$

aqui i e j representam elétrons do sistema, α é um parâmetro que permite a contribuição de troca HF ao longo de todo raio de interação, enquanto β troca HF em longo alcance, por um fator de $(\alpha + \beta)$, de modo que ambos parâmetros respeitem a inequação $0 \leq \alpha + \beta \leq 1$ para α e β positivos e menores que um. Essa correção recebe o nome de *Long Range Corrected Density Functional Theory* (LRC-DFT) e seus funcionais são denominados *Range Separated Hybrids* (RSH)⁴¹. De maneira geral, para $\alpha = 0$ e $\beta = 1$, a energia de troca de um funcional híbrido ou RSH é expressa por:

$$E_x = (1 - c_{SR})E_x^{SR-DFT} + c_{SR}E_x^{SR-HF} + (1 - c_{LR})E_x^{LR-DFT} + c_{LR}E_x^{LR-HF}. \quad (2.25)$$

O uso de funcionais RSH trouxe melhorias em cálculos de excitação por transferência de carga⁴² e propriedades de óptica não-linear⁴³.

Comumente, o parâmetro ω é determinado de maneira empírica, ajustando $1/\omega$ em um conjunto de moléculas de validação. No entanto, o valor ótimo de ω depende de escalas de distância para a correlação eletrônica⁴⁴, intrínsecas a cada sistema. Assim, o ideal seria otimizar o parâmetro para cada sistema de interesse. Uma metodologia comumente empregada na otimização de funcionais RSH consiste na minimização do J_{gap} , dada pela equação 2.26, tendo sido empregada em cálculos de propriedades ópticas^{45,46} e espectroscopia de absorção²⁰:

$$J_{gap}(\omega) = \sqrt{(\epsilon_{HOMO(N)}^\omega + IP(N))^2 + (\epsilon_{HOMO(N+1)}^\omega + IP(N+1))^2}, \quad (2.26)$$

em que $\epsilon_{HOMO(N)}^\omega$ representa a energia do orbital HOMO no estado fundamental e $IP(N)$ o potencial de ionização no estado fundamental.

Neste trabalho, serão feitos uso de funcionais híbridos B3LYP⁴⁷ e alguns dos funcionais de Minnesota⁴⁸, M06, M06HF e M062X e funcionais RSH ω B97, ω B97-X, ω B97-XD⁴⁹ e LC-BLYP⁵⁰, para determinar o melhor método para cálculos de óptica não-linear e fotofísica de chalconas.

2.1.2 Teoria da Perturbação

Talvez o método de aproximação quanto-mecânico mais difundido na comunidade científica seja o método variacional. O limiar garantido por ele ao módulo da energia

permite fácil avaliação e comparação de resultados obtidos, embora possua características que o torna desvantajoso, dependendo do problema estudado. No método variacional, todos os termos da energia precisam ser sempre recalculados, mesmo quando alguns desses já são conhecidos. A teoria da perturbação se tornou uma alternativa ao método variacional. Tal teoria assume que a Hamiltoniano total de um sistema pode ser particionado em duas partes, uma de ordem zero \hat{H}_0 , com solução conhecida, e uma perturbação Γ , definida como a diferença entre a Hamiltoniana total do sistema e o termo de ordem zero⁵¹, como expresso na equação a seguir:

$$\hat{H}_{total} = \hat{H}_0 + \Gamma. \quad (2.27)$$

Desse modo, é possível determinar o valor exato da energia do sistema, partindo do Hamiltoniano de um sistema não-perturbado, simplesmente calculando os autovalores do Hamiltoniano perturbado Γ . Para isso, um parâmetro multiplicativo λ é introduzido na equação 2.27³⁶,

$$\hat{H}_{total} = \hat{H}_0 + \lambda\Gamma, \quad (2.28)$$

em que $0 \leq \lambda \leq 1$ e faz com que a perturbação seja, gradualmente, introduzida no sistema, quando $\lambda = 0$ a equação 2.28 se reduz ao sistema não-perturbado, já quando $\lambda = 1$ o sistema passa a ser totalmente perturbado.

Sendo ψ_n a função de onda do sistema perturbado em um estado n com energia E_n e $\psi_n^{(0)}$ a do sistema não-perturbado, a equação de Schrödinger para o sistema perturbado se resume a:

$$\hat{H}_{total}\psi_n = (\hat{H}_0 + \lambda\Gamma)\psi_n = E_n\psi_n, \quad (2.29)$$

em que ψ_n e E_n dependem de λ . Expandindo a função de onda e a energia do sistema em sua série de Taylor com potências de λ :

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k\psi_n^{(k)} + \dots, \\ E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots, \end{aligned} \quad (2.30)$$

em que os termos com o superescrito (k) são os k -ésimos coeficientes da expansão de Taylor. Assumindo um sistema não-degenerado, $\psi_n^{(0)}$ como solução já conhecida do sistema não-perturbado, tal que $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1$, e ψ_n intermediariamente normalizada, ao multiplicar ambos os lados da expansão da função de onda e integrar em

todo espaço obtém-se:

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(k)} \rangle = 0, \forall k \neq 0. \quad (2.31)$$

Substituindo 2.30 em 2.29,

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \lambda\Gamma) (\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots) = \\ = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots), \end{aligned} \quad (2.32)$$

cada termo da equação acima representa uma ordem de perturbação do sistema, assim, o termo que multiplica λ^0 é o sistema não-perturbado, enquanto o termo que multiplica λ^k é a perturbação de ordem k .

Equacionando os multiplicadores de λ^k e multiplicando todos os termos por $\psi_m^{(0)}$, ao integrar ambos os lados, é possível determinar a correção perturbativa de ordem k , para $k = 1$:

$$\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle - \langle \psi_m^{(0)} | \Gamma | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (2.33)$$

Como o operador \hat{H}_0 é Hermitiano, aplicando a relação 2.31 na equação acima, para $m = n$, se reduz a

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \Gamma | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (2.34)$$

Expandindo a função de onda perturbada em termos da função de onda não-perturbada sobre \hat{H}_0 tem-se:

$$\psi_n^{(1)} = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \Gamma | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}. \quad (2.35)$$

O mesmo raciocínio usado para obter a equação 2.34 pode ser usado para obter as perturbações de ordem $2k + 1$ partindo da correção da função de onda de ordem k ^{51,52}:

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \langle \psi_n^{(0)} | \Gamma | \psi_n^{(0)} \rangle \\ E_n^{(2)} &= \langle \psi_n^{(0)} | \Gamma | \psi_n^{(1)} \rangle \\ E_n^{(3)} &= \langle \psi_n^{(0)} | \Gamma | \psi_n^{(2)} \rangle. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Até este ponto a teoria perturbativa se apresenta como uma alternativa ao método variacional, uma vez que o operador Γ seja de fácil obtenção, permitindo o uso de sistemas já resolvidos para obter a energia, além de propriedades eletrônicas de sistemas similares. Porém, foi com o trabalho de Christian Møller e Milton S. Plesset⁵³, de 1934, que a teoria de perturbação ganhou força dentro da área da mecânica-quântica.

No trabalho de Møller e Plesset foi desenvolvido um método para calcular a correção eletrônica de um sistema de N elétrons e M núcleos, esse método ficou conhecido como *Møller-Plesset Perturbation Theory* ou MPPT⁵¹. O MPPT usa o Hamiltoniano HF como o termo não-perturbado definindo o operador de perturbação como:

$$\Gamma = \hat{H} - \hat{H}_{HF} = \hat{H} - \left[-\frac{1}{2} \nabla_n^2 - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{nj}} + v^{HF}(n) \right] = \sum_{i=1}^N \sum_{k \neq i}^N \frac{1}{r_{ik}} - v^{HF}(n), \quad (2.37)$$

em que \hat{H} é o Hamiltoniano exato do sistema e \hat{H}_{HF} o Hamiltoniano de HF. Como \hat{H}_{HF} é exato, a menos de correlação eletrônica, o operador de perturbação contém todo o efeito de troca e correlação do sistema exato.

Como $E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_{HF}^{53}$, ou seja, usar Møller-Plesset de ordem 1 é equivalente a um cálculo HF usual, a menor ordem usada na teoria de perturbação de Møller-Plesset seria a segunda (MP2). Em seu trabalho Christian Møller e Milton S. Plesset calcularam a correção MP2 para a correlação eletrônica dada por:

$$E_0^{(2)} = - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \phi_0 | \Gamma | \phi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_0^0}, \quad (2.38)$$

em que a energia com efeitos de correlação é dada por:

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_0^{(2)}. \quad (2.39)$$

Neste trabalho, a teoria MP2 foi usada para incorporar efeitos de correlação eletrônica na computação interativa das cargas do soluto, como visto nos trabalhos de Georg e colaboradores^{23,24,26}.

2.2 Propriedades Elétricas

2.2.1 Ótica não-linear

Os multipolos elétricos de uma distribuição qualquer de cargas são definidos por meio do potencial elétrico⁵⁴:

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=0} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} c_{lm} \frac{Y_{lm}(\theta, \varphi)}{r^{l+1}}, \quad (2.40)$$

em que os coeficientes da expansão acima são conhecidos, q é a carga total do sistema, p_r o momento de dipolo e Q_{ij} o momento de quadrupolo sem traço, na forma:

$$\begin{aligned} c_{00} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \rho_e(r) d\tau = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q \\ c_{10} &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi\epsilon_0}} \int r \rho_e(\tau) d\tau = -\sqrt{\frac{3}{8\pi\epsilon_0}} p_z \\ c_{20} &= \sqrt{\frac{5}{8\pi\epsilon_0}} \int (3z^2 - r^2) \rho_e(\tau) d\tau = \sqrt{\frac{5}{8\pi\epsilon_0}} Q_{33} \end{aligned} \quad (2.41)$$

Quânticamente, o valor médio dos multipolos descritos acima, para um sistema com M núcleos e N elétrons, é determinado por meio do operador multipolo elétrico, a seguir⁵⁵:

$$\langle x^k y^l z^m \rangle = \sum_j^M Z_j x_j^k y_j^l z_j^m - \int \Psi^*(\vec{r}) \left(\sum_i^M x_i^k y_i^l z_i^m \right) \Psi(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.42)$$

em que a soma de k, l e m determina a natureza do momento de multipolo (0 = monopolo, 1=dipolo, 2=quadrupolo, ...) Z_j é o número atômico do átomo j .

O momento de monopolo, sendo o mais simples de todos, descreve a carga total do sistema de M núcleos e N elétrons, uma vez que os expoentes de todos os termos x, y, z da equação 2.42 são 0, a equação se reduz na diferença entre a carga nuclear e a carga eletrônica. O momento de dipolo, por sua vez, faz uma descrição da diferença entre as distribuições das cargas positivas e negativas do sistema, o chamado momento de dipolo permanente, que surge das cargas parciais dos átomos do sistema e que reflete as diferenças de eletronegatividade e parâmetros de ligação dos átomos. Moléculas apolares podem adquirir um certo momento de dipolo quando submetidas a influência de um campo elétrico, suas densidades eletrônicas sofrem distorções dependentes da magnitude e da orientação do campo, este tipo de momento de dipolo recebe o nome de momento de dipolo induzido é transiente e desaparece com a remoção do campo elétrico.

Em moléculas simples, como representado nas figuras 2.2a e 2.2b, é fácil a visualização da formação de momentos de dipolo em função das cargas parciais dos átomos. Porém, em sistemas mais complexos, o momento de dipolo passa a ser a resultante dos momentos de dipolo encontrados nas três direções do plano cartesiano, figura 2.2d.

Analisando o comportamento do momento de dipolo sobre a atuação de um campo elétrico (F), pode-se notar uma proporcionalidade entre a influência gerada pelo

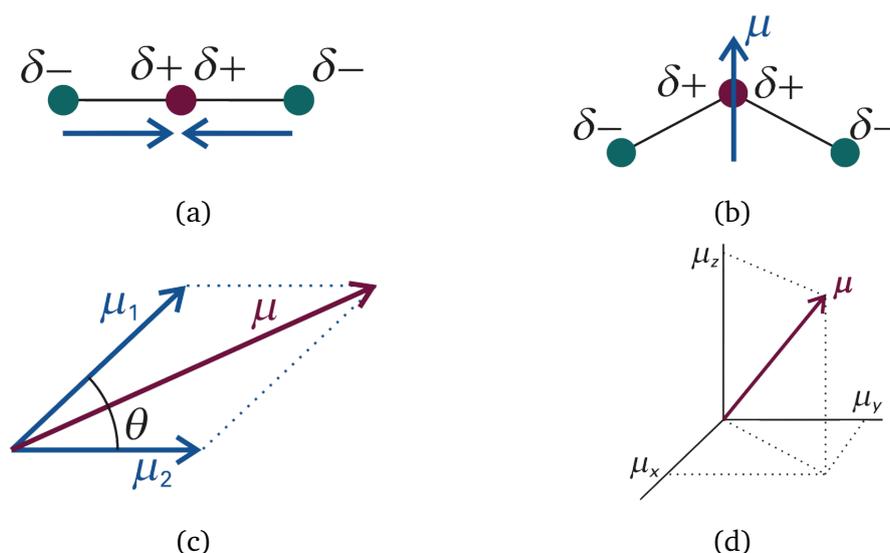


Figura 2.2: Representação de (a) uma molécula apolar; (b) uma polar; (c) adição vetorial no plano; (d) adição vetorial no espaço².

campo no dipolo e a intensidade do próprio campo, essa constante de proporcionalidade recebe o nome de polarizabilidade elétrica, sendo denotada por α , é expressa como:

$$\alpha = \frac{\partial \mu}{\partial F}. \quad (2.43)$$

Quando uma molécula está sujeita a um campo elétrico, este irá provocar alterações em sua energia; sendo que em campos de baixa intensidade, esta variação é proporcional ao momento de dipolo da molécula. Porém, à medida que a intensidade do campo aumenta, a variação da energia passa a ter um comportamento cada vez menos linear. Para campos cada vez mais intensos, esta dependência se torna quadrática e o momento de dipolo se torna proporcional à polarizabilidade, chegando a um ponto onde esta dependência se torna cúbica, aqui o momento de dipolo passa a ser proporcional a primeira hiperpolarizabilidade, denotada por β . Generalizando, a energia pode ser expandida por uma série de Taylor em torno do campo:

$$E(F) = E_0 + \sum_i \frac{\partial E}{\partial F} F_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} F_i F_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} F_i F_j F_k + \frac{1}{24} \sum_{i,j,k,l} \frac{\partial^4 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l} F_i F_j F_k F_l + \dots, \quad (2.44)$$

ou melhor,

$$E(F) = E_0 + \sum_i \mu_i F_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} F_i F_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \beta_{ijk} F_i F_j F_k + \frac{1}{24} \sum_{i,j,k,l} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l + \dots \quad (2.45)$$

Como vista na equação acima, todas as propriedades elétricas podem ser calculadas como derivadas da energia em relação ao campo aplicado. Neste trabalho, as derivadas foram resolvidas analiticamente para se obter o momento de dipolo, polarizabilidade, primeira hiperpolarizabilidade e segunda hiperpolarizabilidade para derivados de chalconas na presença de um tratamento de solvente explícito na forma de pontos de carga.

As expressões para as propriedades elétricas de ótica não-linear são obtidas diretamente da equação 2.45 e estão listadas abaixo:

$$\mu_i = - \left(\frac{\partial E}{\partial F_i} \right)_{F=0}, \quad (2.46a)$$

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial F_j} \right)_{F=0} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \right)_{F=0}, \quad (2.46b)$$

$$\beta_{ijk} = \left(\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial F_j \partial F_k} \right)_{F=0} = \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right)_{F=0}, \quad (2.46c)$$

$$\gamma_{ijkl} = \left(\frac{\partial^3 \mu_i}{\partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right)_{F=0} = \left(\frac{\partial^4 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right)_{F=0}. \quad (2.46d)$$

2.3 Método QM/MM Sequencial

Dentro da química, os estudos do efeito de solvente e do comportamento de líquidos e soluções é de grande importância, uma vez que estes apresentam grande influência em áreas como espectroscopia, síntese (orgânica e inorgânica) entre outras, valendo ressaltar a importância do efeito de solvente na magnitude das propriedades de ótica não-linear¹⁰. Naturalmente, metodologias para se modelar tais efeitos, seja classicamente ou quanticamente, possuem importância teórica e prática.

Essas metodologias são divididas em tratamento implícito de solvente, que modelam a influência deste no sistema por meio de uma cavidade de dielétrico contínuo que recobre o soluto e tratamento explícito de solvente, que leva em conta a interação

de cada molécula do solvente. Os métodos explícitos são, em geral, muito mais custosos que os métodos implícitos, já que estes trabalham com informações sobre todas as moléculas do sistema soluto-solvente.

Os métodos convencionais de tratamento explícito de solvente resolvem recursivamente as equações de movimento do sistema, isto é, perturbações em uma região do sistema que se propagam por ele, partindo de uma configuração inicial de moléculas de solvente e do soluto no espaço. Assim, após tempo suficiente, obtém-se a trajetória do sistema, de onde a propriedade de interesse é obtida como uma média temporal sobre essa trajetória. Metodologias que usam equações clássicas são denominadas simulações de mecânica molecular (*Molecular Mechanics MM*), aquelas que fazem o uso de equações da mecânica quântica são as simulações quanto-mecânicas (*Quantum Mechanics QM*) e simulações que tratam uma porção do sistema quanticamente e outra classicamente se chamam simulações QM/MM.

O modelo S-QM/MM (*Sequential Quantum-Mechanics/Molecular-Mechanics*), proposto por Kaline Coutinho e Sylvio Canuto em 1997²¹, é uma alternativa de menor custo computacional e alta flexibilidade para o tratamento do efeito de solvente em sistemas orgânicos.

Os modelos QM/MM convencionais diminuem o tempo de cálculo (quando comparados a métodos puramente quânticos) particionando o sistema estudado em uma parte de alta influência sobre a propriedade de interesse, que será tratada quanticamente, e uma parte de influência secundária, a ser tratada classicamente. Então, as equações de movimento são resolvidas deterministicamente. Já a metodologia S-QM/MM, inicialmente, realiza a simulação estocástica clássica, via método Monte Carlo com amostragem de Metropolis, a princípio sem variar a geometria do soluto, adquirindo um conjunto de configurações soluto-solvente. As configurações não-correlacionadas, então, são usadas para se calcular quanticamente propriedades de interesse.

2.3.1 Simulação Estocástica

A metodologia de Coutinho e Canuto calcula a energia do sistema soluto-solvente por meio da seguinte expressão²¹:

$$E = \sum_{A,B} \sum_{ij} U(r_{ij}), \quad (2.47)$$

em que o primeiro somatório atua sobre todas as moléculas do sistema, e o segundo somatório sobre todos os átomos das moléculas. O potencial de pares $U(r_{ij})$ é definido

como a soma do potencial de Coulomb com o potencial de Lennard-Jones dos átomos i e j .

$$U(r_{ij}) = 4\sqrt{\varepsilon_i\varepsilon_j} \left[\left(\frac{\sqrt{\sigma_i\sigma_j}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sqrt{\sigma_i\sigma_j}}{r_{ij}} \right)^6 + \left(\frac{q_iq_j}{r_{ij}} \right) \right]. \quad (2.48)$$

Para um sistema contendo N moléculas, a metodologia S-QM/MM gera uma configuração inicial de moléculas de solvente em torno do soluto de maneira aleatória. O método Monte Carlo é usado para gerar uma nova configuração, variando a posição espacial de todas as moléculas de solvente, usando a energia calculada pela equação 2.47 com o critério de amostragem Metropolis, vide apêndice A:

$$\begin{cases} \tau^{-1}e^{-\beta\Delta U} & \Delta U > 0 \\ \tau^{-1} & \Delta U \leq 0. \end{cases} \quad (2.49)$$

Decorrida a simulação Monte Carlo em sua totalidade, como a maioria das configurações geradas é semelhante, um número menor de configurações é selecionado. Essas configurações recebem o nome de configurações descorrelacionadas (em virtude de sua baixa correlação), para isso o método usa a função de correlação temporal, ou melhor correlação configuracional, dada por²¹:

$$C(t) = \frac{\langle E_i E_{i+t} \rangle_{l-t} - \langle E_i \rangle_{l-t}}{\langle E^2 \rangle_l - \langle E \rangle_l^2}, \quad (2.50)$$

para um simulação com l passos Monte Carlo, a correlação (χ) entre as configurações i e $i+t$ (t medido em passos Monte Carlo) é dada pela integral em todo espaço de $C(t)$.

Como a simulação descrita pelo algoritmo S-QM/MM é um processo markoviano, χ pode ser obtido, de maneira simplificada, por meio de²¹:

$$\chi = \frac{1}{2} \lim_{l_b \rightarrow \infty} \frac{l_b \langle \partial E^2 \rangle_b}{\langle \partial E^2 \rangle}, \quad (2.51)$$

deste modo, ao invés de se usar todas as l configurações geradas pela simulação, apenas l/χ configurações serão computadas. Assim, l/χ são usadas para calcular a média sobre a configuração do solvente da propriedade de interesse por meio de métodos quânticos.

2.3.2 Algoritmo DICE

Ainda em 1997, Kaline Coutinho e Sylvio Canuto publicaram o programa DICE⁵⁶, para realizar simulações S-QM/MM. O programa foi originalmente escrito em Fortran 77 e segue o algoritmo detalhado abaixo⁵⁷:

1. Primeiramente uma configuração inicial, com A moléculas de solvente e B moléculas de soluto, aleatória (ou ordenada) é criada. Para isso, uma caixa cúbica de lado determinado pela densidade do solvente em função de A é colocada ao redor de um soluto central. A caixa é, então, replicada em todas as suas faces a fim de se eliminar efeitos de borda (condições periódicas de contorno).
2. Uma nova configuração de moléculas de solvente em torno das moléculas de soluto é criada, variando cada uma das coordenadas do centro de massa de cada uma das moléculas de solvente em uma fração de um deslocamento máximo, que depende das condições de simulação:

$$X_{i+1} = X_i + d\zeta_i, \quad (2.52)$$

em que ζ_i é um número aleatório no intervalo $[-1, 1]$ e X representa cada uma das coordenadas cartesianas. Cada molécula também é rotacionada em um eixo aleatório por um ângulo aleatório de maneira análoga ao deslocamento,

$$[\theta_x, \theta_y, \theta_z]_{i+1} = [\theta_x, \theta_y, \theta_z]_i + \theta\zeta_i. \quad (2.53)$$

3. A variação da energia do sistema nas configurações em questão é calculada, com o auxílio da equação 2.47, com $\Delta E = E_{i+1} - E_i$. Se ΔE for menor que 0, a nova configuração é aceita, caso contrário um número aleatório (ζ_0) é sorteado, se $\zeta_0 > e^{\beta\Delta E}$, então, a configuração é aceita, se não esta é rejeitada. A configuração aceita $i + 1$ passa a ser denominada de i e se retorna ao segundo passo.

O conjunto dos passos 2 e 3 realizados em sequência recebe o nome de passo Monte Carlo. O número de passos Monte Carlo corresponde ao tamanho da simulação, anteriormente denotado por l . Quando o número de passos Monte Carlo atinge o limite estipulado no começo da simulação, esta chega ao fim.

Normalmente, antes de se iniciar a etapa de equilíbrio, ou seja, a etapa da qual se calcula as médias, é necessário realizar duas etapas de termalização. Estas têm a função de minimizar erros gerados pela configuração inicial, permitindo que as configurações espaciais das moléculas de solvente correspondam aos parâmetros designados do ensemble e que o tamanho da caixa inicial se adeque a magnitude das

interações solvente-solvente. A primeira termalização é realizada em NVT, ou seja, a volume constante, e leva a um afastamento das moléculas de solvente. A segunda termalização é realizada em NPT (pressão constante), e leva ao ajuste do tamanho da caixa. Vale ressaltar que ambas as termalizações são mais rápidas que a simulação de equilíbrio e as configurações geradas por elas não são usadas no cálculo das propriedades de interesse. A Figura 2.3 mostra uma representação esquemática de uma simulação DICE.

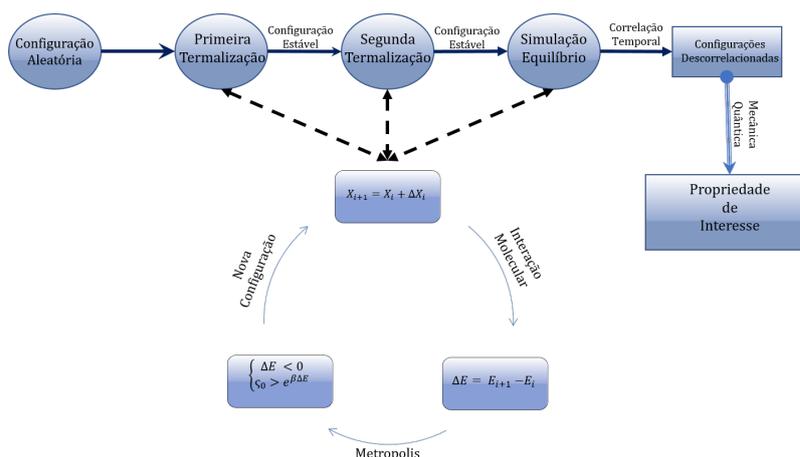


Figura 2.3: Representação Esquemática de uma simulação S-QM/MM no programa DICE.

Usando a equação de correlação estatística, equação 2.51, as l configurações geradas na simulação são reduzidas a $n = l/\chi$ configurações descorrelacionadas. Cada uma dessas n configurações será usada em um cálculo de mecânica quântica (que pode interpretar as moléculas de solvente como pontos de carga ou moléculas explícitas, a critério do usuário). A média das propriedades oriundas desses cálculos resultam na propriedade de interesse com efeito de solvatação.

2.3.3 Configuração Eletrostática Média do Solvente

A metodologia S-QM/MM é capaz de modelar o efeito de solvente de maneira menos custosa, quando comparada a metodologias QM/MM convencionais. No entanto, como elucidado por Canuto⁵⁸, uma simulação S-QM/MM adequada leva a um mínimo de 80 configurações descorrelacionadas, ou seja, 80 cálculos QM onerosos. Assim, por mais que a metodologia seja mais rápida que metodologias de solvatação explícita convencionais, esta ainda possui um custo computacional elevado em relação a metodologias implícitas. Por isso, em seu trabalho de 2007²⁷, Coutinho e colaboradores propuseram o ASEC (*Average Solvent Electrostatic Configuration*) para reduzir a onerosidade da metodologia S-QM/MM.

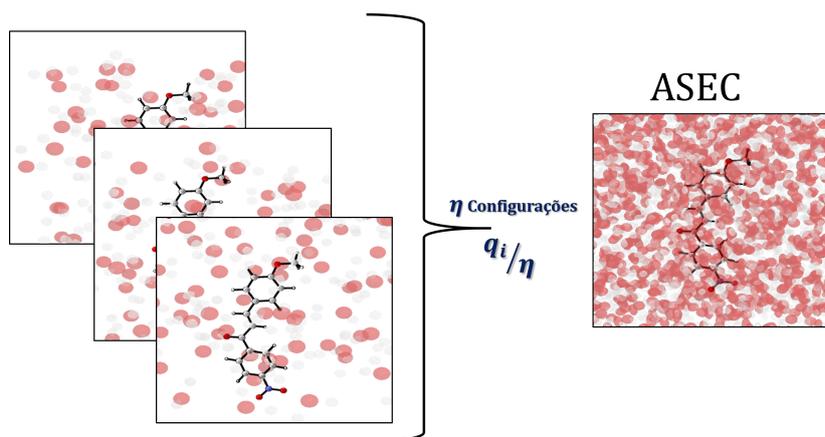


Figura 2.4: Representação esquemática do método ASEC. η configurações descorrelacionadas de moléculas de solvente em torno do soluto são sobrepostas em uma única configuração ASEC, que então, tem suas cargas parciais q_i normalizadas por η .

Em sua essência, o ASEC busca reduzir o número de cálculos quânticos a serem realizados para um único cálculo. Para isso, o protocolo proposto por Coutinho e colaboradores, sobrepõe as configurações descorrelacionadas das moléculas de solvente. Aqui todo o solvente é tratado como pontos de carga, gerando um único cálculo quântico de uma molécula de soluto envolto nessa super configuração de solventes (como esquematizado na Figura 2.4).

Exemplificando, dada uma simulação S-QM/MM que resulta em η configurações não correlacionadas de N moléculas de solvente em volta de uma molécula de soluto. As η configurações são centralizadas na origem e, em seguida, os solventes de todas as configurações descorrelacionadas são sobrepostos, logo, restará uma configuração com $\eta \cdot N$ moléculas de solvente em volta de uma molécula de soluto. As cargas parciais dos átomos do solvente são multiplicadas por $1/\eta$, esta única configuração normalizada é usada para os cálculos QM.

Essa metodologia substitui um problema de tratamento explícito do efeito de solvente envolvendo efeito de troca, dispersão e interações eletrostáticas, por um tratamento implícito puramente eletrostático, onde os átomos de solvente são trocados por pontos de carga em sua totalidade.

2.3.4 Algoritmo ASEC para Relaxamento de Cargas

Quando uma molécula está envolvida por moléculas de solvente, o campo elétrico gerado pelas cargas parciais dos átomos de solvente levam à reorientação dos momentos de multipolo da molécula de soluto, que por sua vez, provocam mudanças nas magnitudes das cargas parciais de seus átomos. Essas novas cargas parciais vão

gerar perturbações no campo elétrico gerado pelo solvente, alteram seus momentos multipolares e suas cargas parciais, esta alteração irá causar novas mudanças nas cargas do soluto, e assim sucessivamente. Esse processo recursivo de mudança de cargas soluto-solvente recebe o nome de relaxação de cargas. Uma das principais falhas na metodologia S-QM/MM era sua incapacidade de modelar este efeito.

Em um trabalho de 2006²⁶, Georg e colaboradores, propuseram uma metodologia para contornar essa falha, baseado na ideia do ASEC, pelo seguinte algoritmo:

1. Uma simulação S-QM/MM é realizada, disposto N moléculas de solvente em torno de uma molécula de soluto por meio de η configurações decorrelacionadas. Essas configurações são usadas para gerar uma configuração ASEC.
2. O dipolo elétrico do soluto rodeado desta conformação de pontos de carga ASEC é calculado quanticamente, assim como suas cargas parciais.
3. Essas novas cargas parciais são usadas em uma nova simulação S-QM/MM, que gerará uma nova configuração ASEC para o soluto rodeado por pontos de carga.

Esse procedimento é realizado iterativamente até que seja detectado uma convergência do momento de dipolo calculado em 2. A Figura 2.5 traz um esquema desse algoritmo:

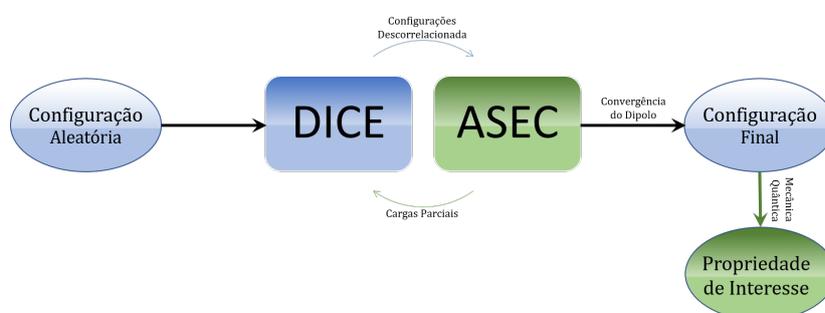


Figura 2.5: Representação Esquemática do Algoritmo ASEC, DICE representa o esquema 2.3, caixas em azul são processos clássicos e caixas em verde processos quânticos.

Capítulo 3

Metodologia

A seguinte seção explicitará as metodologias utilizadas para a obtenção das propriedades ONL e fotofísicas dos derivados de chalcona estudados. Inicialmente será dada uma explanação sobre os sistemas moleculares estudados, em seguida detalhes computacionais das simulações estocásticas S-QM/MM e dos cálculos de mecânica quântica empregados, além de um detalhamento do protocolo de obtenção das propriedades. Por fim, uma explanação detalhada a respeito do critério de convergência utilizado para verificar a completude das simulação S-QM/MM é desenvolvida.

3.1 Sistema

No presente estudo, foi determinada a influência da solvatação S-QM/MM empregando aproximação ASEC sobre as propriedades ONL de 12 moléculas derivadas de chalconas, construídas por meio da variação do número de ligações carbono-carbono presentes na ponte olefínica, e pela mudança de posição dos grupos doadores (OH e CH₃) e aceptores (NO₂) de elétrons presentes nos anéis aromáticos. Estas escolhas foram inspiradas no estudo realizado por Glauciane Bertoldo¹⁴ em sua dissertação de mestrado, onde o efeito de solvente sobre as propriedades elétricas dos derivados de chalcona foi calculado implicitamente.

Com a finalidade de se verificar a importância da polaridade do solvente, as 12 moléculas mostradas na figura 3.1 foram solvatadas em clorofórmio, um solvente de baixa polaridade ($\epsilon = 4,710$) e dimetilsulfóxido (DMSO), que possui alta polaridade relativa ($\epsilon = 46,70$).

Para certificar a qualidade dos resultados obtidos, um novo sistema de chalconas, independente dos 24 sistemas comentados anteriormente, foi estudado (figura 3.2). Esse sistema consiste em uma chalcona mono-substituída na posição *para* do anel ligado à carbonila e será denominado C-3, solvatada em diclorometano (DCM), um solvente de polaridade baixa ($\epsilon = 8,930$). Esta chalcona tem semelhança com as

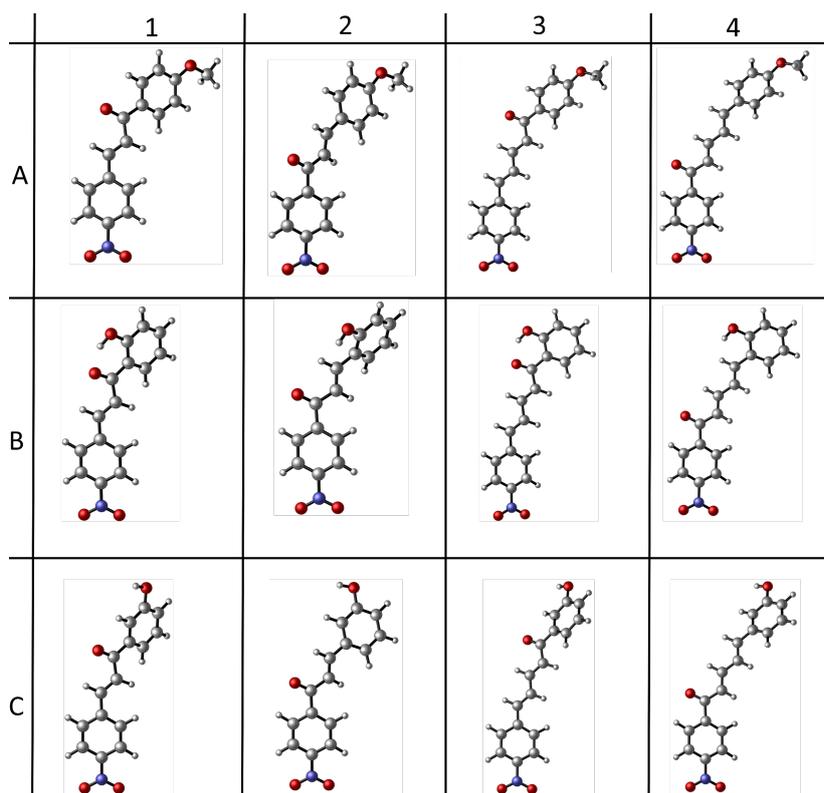


Figura 3.1: Geometrias de todos os derivados de chalconas estudados. As imagens representam as conformações utilizadas no estudo das propriedades elétricas e fotofísicas.

estudadas no presente trabalho e está presente no trabalho que estudou a resposta ONL e propriedades fotônicas de um conjunto de sistemas chalcônicos de maneira teórico e experimental de Abegão e colaboradores³, tendo sido escolhida devido a semelhança com as chalconas estudadas no presente trabalho.

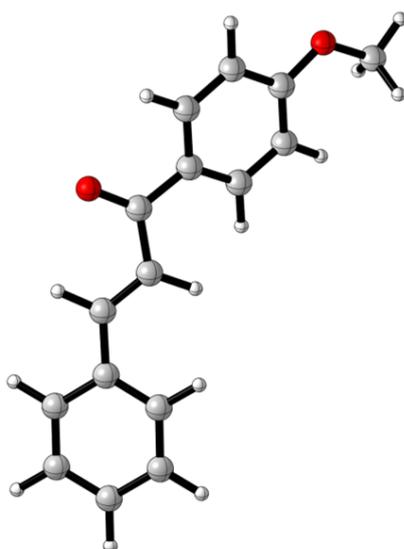


Figura 3.2: Geometria da chalcona C-3 estudada por Abegão e colaboradores³.

3.2 Detalhes Computacionais

As simulações S-QM/MM foram realizadas no programa DICE⁵⁶. Os derivados de chalcona foram envoltos por uma caixa contendo 500 moléculas de clorofórmio/DMSO (apenas uma molécula de soluto), cujas dimensões são definidas de acordo com a densidade experimental do solvente. Tais simulações foram separadas em duas etapas. Na primeira etapa, denominada termalização, foram realizadas duas simulações Monte Carlo, chamadas de primeira e segunda termalização, respectivamente. A primeira termalização, realizada à volume constante, conta com 80000 passos Monte Carlo e tem como objetivo promover uma adequação da posição inicial das moléculas de solvente para que assumam uma configuração mais estável. A primeira termalização permite que as moléculas do solvente se aproximem ou se afastem de maneira a minimizar a energia total do sistema. A segunda termalização, realizada a pressão constante, conta com 120000 passos Monte Carlo, permitindo que o volume da caixa se adeque a magnitude das interações solvente-solvente, fazendo com que o volume total da caixa varie de modo a promover uma relaxação das interações eletrostáticas solvente-solvente.

Esse processo resulta em uma configuração inicial das moléculas de solvente que não contenha conformações espúrias. Por exemplo, esta configuração inicial não apresenta sobreposição de moléculas de solvente ou moléculas muito afastadas do sistema. Assim, o processo de termalização aprimora a configuração inicial aleatória das posições das moléculas de solvente, tornando-a termodinamicamente mais adequadas,

além de minimizar o tempo computacional para etapa de equilíbrio.

Esta configuração inicial termalizada é usada como ponto de partida para a segunda etapa da simulação S-QM/MM, denominada etapa de equilíbrio. A etapa de equilíbrio é realizada à pressão constante totalizando 250000 passos Monte Carlo. O número de passos Monte Carlo da etapa de equilíbrio foi escolhido objetivando-se obter cerca de 125 configurações descorrelacionadas, tomando-se uma configuração a cada 2000 passos Monte Carlo. As 125 configurações obtidas foram, então, sobrepostas em uma única configuração ASEC usada nos cálculos quânticos posteriores.

Estas simulações foram conduzidas nas condições ambientes de temperatura e pressão, 25°C e 1 atm, para todos os 25 sistemas estudados, 12 solutos em 2 solventes cada além da chalcona C-3. As geometrias dos derivados de chalcona, bem como dos solventes empregados não foram mantidas rígidas durante as simulações S-QM/MM.

Partindo-se da distribuição ASEC, as cargas Chelpg do soluto (envolto pelo solvente), foram calculadas no programa de química computacional Gaussian16⁵⁹ no nível MP2/6-31+g(d). O nível de cálculo (MP2) foi escolhido para se manter condizente com outros trabalhos que utilizam a metodologia S-QM/MM, enquanto que as cargas Chelpg foram utilizadas por apresentar uma menor influência da função de base escolhida, permitindo o uso de uma base menor que a usualmente empregada (6-31+g(d) no lugar de aug-cc-pVDZ), a fim de se diminuir o custo dos cálculos de mecânica quântica.

Usando-se as cargas Chelpg calculadas, um novo momento de dipolo do soluto é obtido. Essas cargas do soluto são então usadas em uma nova simulação S-QM/MM, que produzirá um novo momento de dipolo e um novo conjunto de cargas a ser usado em outra simulação S-QM/MM. Tal processo é repetido no mínimo 5 vezes, para que se garanta a convergência no momento de dipolo. É importante salientar que os dipolos calculados durante o relaxamento eletrostático são usadas apenas como termômetro para a conclusão do processo de relaxamento eletrostático, e não foram avaliadas durante discussão das propriedades elétricas

Com a finalidade de se otimizar o procedimento iterativo descrito acima, um código em linguagem Python 3 foi escrito em colaboração com o professor Herbert Georg da Universidade Federal de Goiás. Este código automatiza o protocolo ASEC, indica o ponto de convergência do dipolo e quebra a etapa de equilíbrio, com 250000 passos Monte Carlo, em n simulações menores, com $250000/n$ passos Monte Carlo, realizadas simultaneamente. A soma dos resultados destas simulações paralelas pode ser interpretado como o resultado de uma única simulação de 250000 passos Monte Carlo e é usada para gerar a distribuição ASEC. Essa paralelização da etapa de equilíbrio diminui em n vezes o tempo necessário para a término da etapa de equilíbrio.

Seguindo os mesmos parâmetros anteriormente apresentados, uma simulação S-QM/MM foi realizada para se obter uma configuração ASEC para a chalcona C-3 descrita no trabalho de Abegão e colaboradores³. Munido desta configuração, cálculos TD-DFT e TDA nos funcionais B3LYP, CAM-B3LYP, M06, M06HF, M06L, M062X, LC-BLYP, ω B97XD e PBE1PBE foram realizados e seus resultados comparados com valores experimentais de β_{HRS} e do espectro UV-Vis da chalcona C-3. Posteriormente os funcionais LC-BLYP e ω B97XD foram otimizados por meio da metodologia da minimização do J_{GAP} , enquanto o funcional B3LYP teve a sua porcentagem de troca HF variada no intervalo de 15% a 25%. Os resultados apresentados por estes funcionais modificados também foram comparados com os resultados experimentais.

A distribuição ASEC gerada no ponto de convergência do momento de dipolo em cada um dos sistemas estudados foi usada para se calcular as propriedades de óptica não-linear (polarizabilidade, primeira hiperpolarizabilidade e segunda hiperpolarizabilidade) destes, usando um procedimento analítico de perturbação acoplada de Kohn-Sham (CPKS) como implementado no pacote de química computacional Gaussian09⁶⁰ (*keywords polar=gamma/TDA=(nstates=12)*). Uma vez que o PBE1PBE teve a maior concordância com os resultados experimentais, como será discutido na seção 4.1 dos resultados, este foi escolhido para a obtenção das propriedades optoeletrônicas, obtidas via cálculos TD-DFT e TDA.

Os resultados para o momento de dipolo (μ) e para a polarizabilidade média ($\langle\alpha\rangle$), foram calculados por meio das componentes cartesianas pelas equações¹⁰:

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

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

em que μ_i representa a componente do momento de dipolo sobre o eixo i e α_{ii} os elementos da diagonal principal da matriz de polarizabilidade. A primeira hiperpolarizabilidade foi calculada por três equações diferentes, β_{HRS} descrita na equação 3.3³ (escolhida para possibilitar a comparação com resultados experimentais no caso da chalcona C-3), β_{Tot} e β_{Vec} , equações 3.4¹⁰ e 3.5¹⁰ respectivamente, expressões

comulmente usadas em trabalhos sobre óptica não-linear.

$$\beta_{HRS} = \left[\frac{2}{9} \left(\frac{3}{5} \sum_i \beta_{iii}^2 + \frac{6}{5} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{3}{5} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 + \frac{3}{5} \sum_{i \neq j \neq k} \beta_{ijj} \beta_{ikk} \right) + \frac{2}{21} \left(\frac{2}{5} \sum_i \beta_{iii}^2 - \frac{6}{5} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{12}{5} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 - \frac{3}{5} \sum_{i \neq j \neq k} \beta_{ijj} \beta_{ikk} + \sum_{i \neq j \neq k} \beta_{ijk}^2 \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.3)$$

aqui β_{ijk} representa o elemento na posição ijk do tensor primeira hiperpolarizabilidade,

$$\beta_{Tot} = \sqrt{(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2}, \quad (3.4)$$

$$\beta_{Vec} = \frac{[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}) \cdot \mu_x] + [(\beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz}) \cdot \mu_y] + [(\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy}) \cdot \mu_z]}{\mu}. \quad (3.5)$$

Finalmente o valor médio segunda hiperpolarizabilidade foi calculado pela equação:

$$\langle \gamma \rangle = \frac{\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})}{5}, \quad (3.6)$$

onde cada elemento pertence ao tensor segunda hiperpolarizabilidade.

3.3 Convergência do sistema

Como discutido na Seção 2, as simulações ASEC são realizadas de maneira iterativa. O critério de julgamento para determinar o ponto a partir do qual as cargas do soluto não se alteram demasiadamente na presença do solvente é a análise do momento de dipolo do soluto. Neste trabalho, empregou-se um mínimo de 5 simulações ASEC para cada um dos sistemas estudados, em que as cargas parciais dos átomos do soluto calculadas ao final de cada simulação são usadas como ponto de partida para a simulação subsequente. A convergência do momento de dipolo foi realizado para cada sistema de maneira similar ao exemplo apresentado na figura 3.3 de maneira ilustrativa.

Essa verificação foi feita por meio da variação absoluta do desvio padrão do conjunto de medidas do momento de dipolo realizadas a cada interação. Desse modo

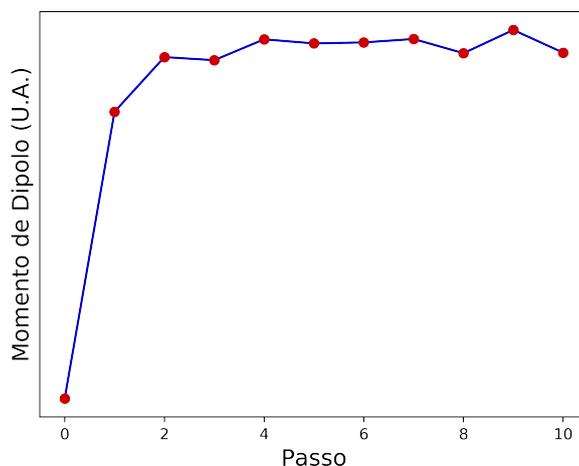


Figura 3.3: Esquema pictórico de convergência das cargas parciais do soluto em termos do momento de dipolo (em unidades arbitrárias) empregados na aproximação ASEC.

(começando da quarta interação ASEC), o desvio padrão (σ_i), referente aos cálculos de momento de dipolo realizados na simulação corrente e em todas as anteriores, é comparado com o desvio padrão na amostragem anterior (σ_{i-1}), como visto na equação 3.7:

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_{i-1}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{i-1}[(\mu_1 - \bar{\mu})^2 + \dots + (\mu_i - \bar{\mu})^2]}}{\sqrt{\frac{1}{i-2}[(\mu_1 - \bar{\mu})^2 + \dots + (\mu_{i-1} - \bar{\mu})^2]}}. \quad (3.7)$$

Assim, uma vez que a razão σ_i/σ_{i-1} estabilizar (abaixo de um critério de aceitação definido como 7%), a variação das cargas parciais será considerada estabilizada.

O ponto de convergência do momento de dipolo em todos os 24 sistemas estudados foi obtido por meio da equação 3.7, e a distribuição de moléculas de solvente neste ponto de convergência foi utilizada nos cálculos quânticos para extrair as propriedades ONL almejadas. A razão σ_i/σ_{i-1} permite inferir o passo ASEC a partir do qual não há mudanças significativas nas cargas do soluto, isto é, contrói-se um critério quantitativo para a convergência.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo, será devotada atenção para apresentação dos principais resultados obtidos empregando a metodologia de solvatação proposta no título do trabalho. Em um primeiro momento, será discutido a escolha do funcional DFT, PBE1PBE, para os cálculos das propriedades de interesse, apresentando resultados para primeira hiperpolarizabilidade e espectro UV-VIS calculados teoricamente em diversos níveis de cálculo e comparados com resultados experimentais obtidos por Abegão e colaboradores³.

Em seguida, os resultados para os sistemas chalcônicos discutidos na seção anterior serão compilados. Inicialmente, será dado um maior enfoque na propriedade elétrica momento de dipolo μ , que embora seja uma quantidade que representa efeitos lineares na resposta molecular, ela é a observável física utilizada como critério de convergência do processo iterativo de substituição de cargas dentro da aproximação ASEC. Posteriormente, dar-se-á uma maior ênfase nas propriedades ONL de ordem superior, sendo este o objetivo central deste trabalho. Por fim, será voltada atenção aos espectros UV-Vis calculados para todos os sistemas, pois as informações a respeito dos estados excitados obtidas pelos cálculos TDA-DFT se mostraram uma ferramenta valiosa na interpretação da resposta ONL.

Considerando que o cálculo das propriedades elétricas sofre diversas influências tais como o método de estrutura eletrônica (conjunto de funções de base foi tratado de maneira constante) escolhido, o modelo de solvatação (explícito S-QM/MM) empregado e estrutura molecular utilizada (diferentes grupos funcionais na estrutura básica das chalconas), a discussão dos resultados é feita de modo a individualizar cada um destes efeitos para melhor compreensão dos resultados obtidos.

4.1 Seleção de Funcionais DFT para os Derivados de Chalconas

A correlação direta entre resultados oriundos de estudos teóricos e dados experimentais tem se tornado uma prática comum nos mais diversos grupos de pesquisa na atualidade; tal prática é especialmente embasada pelo sucesso da precisão química que potencialmente pode ser alcançada com os métodos computacionais modernos.

Convencionalmente, a precisão de métodos computacionais se refere ao desempenho de uma metodologia particular em descrever propriedades químicas comparáveis a resultados experimentais ou métodos teóricos altamente sofisticados. Com isto em mente, a escolha da metodologia computacional a ser aplicada nos derivados de chalconas propostos nesta dissertação, poderia ser facilitada tendo dados experimentais como referência para aferição da qualidade da metodologia. Entretanto, as chalconas aqui investigadas carecem de resultados na literatura, impedindo uma correlação direta teoria x experimento. Uma alternativa, seria buscar sistemas moleculares estudados experimentalmente que compartilham as mesmas características (grupos funcionais, classe e etc.) dos sistemas de interesse.

Recentemente, Abegão e colaboradores sintetizaram cinco moléculas da família das chalconas por meio da reação de Claisen-Schmidt e avaliaram as propriedades fotofísicas e ONL destes produtos em solução³. Em particular, a chalcona denominada C-3 é bem semelhante as chalconas da família A, como mostra a figura 3.2. Esta chalcona difere da chalcona 1A apenas pela ausência do grupo retirador $-\text{NO}_2$ e pode ser utilizada como sistema molecular para realizar um estudo de avaliação comparativa (*benchmarking*) entre os diferentes funcionais DFT e os resultados experimentais obtidos por Abegão e colaboradores³ para a molécula C-3. Desta forma, esta seção, almeja a calibração e *benchmarking* de funcionais DFT, tendo em vista que um funcional com bom desempenho em uma aplicação específica pode não ser transferível para outra aplicação.

Para fins de *benchmarking*, avaliamos os seguintes funcionais com diferentes características: M06L (puro), B3LYP, M06, M06-2X, M06HF, PBE1PBE (híbridos), CAM-B3LYP (híbrido LRC), ω B97XD e LC-BLYP (híbridos LRC com RSH). Adicionalmente, avaliou-se o efeito de modificação do parâmetro de separação ω nos funcionais RSH ω B97XD e LC-BLYP, por meio do esquema de otimização J_{GAP} , equação 2.26, assim como o efeito da alteração da porcentagem de troca HF do funcional B3LYP. De maneira geral, cálculos DFT são menos sensíveis a escolha do conjunto de funções de base do que métodos baseados em função de onda⁶¹, de modo que, em termos de

base, não será realizado o *benchmarking*.

Vale destacar que, como discutido por Bhandari⁶², a otimização de funcionais para sistemas solvatados via metodologia PCM não é possível de forma direta, tornando-se necessário o uso de protocolos mais complexos. No presente trabalho, a otimização do funcional LC-BLYP para a chalcona C-3, via PCM, resultou em valores baixos de ω , $0,04 \text{ bohr}^{-1}$. Assim, a utilização da metodologia S-QM/MM permitiu a otimização da separação LR/SR para os sistemas solvatados sem a necessidade da implementação do algoritmo proposto por Bhandari⁶².

Os valores de β_{HRS} para a chalcona C-3 estão destacados na tabela 4.1, para diferentes funcionais DFT investigados. Observando a tabela 4.1, percebe-se que: i) diminuindo o percentual de troca HF, E_x^{HF} , faz com que os valores de β_{HRS} aumentem muito em relação ao experimento, como B3LYP (20% E_x^{HF} LR) e M06L (0% E_x^{HF} LR); ii) Aumento da porcentagem de E_x^{HF} no funcional progressivamente diminui o valor de β_{HRS} em direção ao valor experimental como M06 (27% E_x^{HF} LR) e M06-2X (54% E_x^{HF} LR), mas que uma descrição 100% HF nos efeitos de troca diminui β_{HRS} exageradamente, como no M06HF (100% E_x^{HF} LR), estas constatações são novamente observadas dentro da modificação de E_x^{HF} no funcional B3LYP, figura 4.2; iii) diminuindo a contribuição HF na região LR e introduzindo na região SR teve desempenho similar ao funcional M06-2X, caso do funcional CAM-B3LYP (19% E_x^{HF} SR, 65% E_x^{HF} e $\omega = 0,33 \text{ bohr}^{-1}$); iv) mantendo o percentual de HF no híbrido apenas na região LR, houve a diminuição dos valores de β_{HRS} , caso faça-se uso do esquema de correção assintótica do potencial intereletrônico por meio dos funcionais RSH, como nos casos do funcional ω B97XD (100% E_x^{HF} LR e $\omega = 0,20 \text{ bohr}^{-1}$) e LC-BLYP (100% E_x^{HF} LR e $\omega = 0,47 \text{ bohr}^{-1}$).

Destes resultados, pode-se antecipar que a diminuição do parâmetro ω traz melhorias na descrição das propriedades ONL das chalconas. Isto é confirmado quando se analisa os resultados para os funcionais RSH otimizados com o esquema J_{GAP} . Com o funcional ω B97XD* ($\omega = 0,17 \text{ bohr}^{-1}$), o valor ótimo do parâmetro ω não se alterou muito em relação ao valor padrão $\omega = 0,20 \text{ bohr}^{-1}$, logo β_{HRS} pouco se alterou. No caso do funcional LC-BLYP* ($\omega = 0,22 \text{ bohr}^{-1}$) o parâmetro ω se modificou substancialmente em relação ao valor padrão e trouxe a melhor descrição da primeira hiperpolarizabilidade β_{HRS} . Os funcionais PBE1PBE, B3LYP-25% e M06 (25% E_x^{HF}) apresentaram valores de primeira hiperpolarizabilidade próximos do valor experimental, apresentando erros de cerca de 0,3 esu, 0,2 esu e 0,8 esu respectivamente.

Além de investigar as propriedades ONL de chalconas, Abegão e colaboradores também estudaram as propriedades fotofísicas dos produtos sintetizados³. Como

Tabela 4.1: Primeira hiperpolarizabilidade β_{HRS} (em 10^{-30} esu) obtidos para a chalcona C-3, em diclorometano S-QM/MM, via cálculos DFT/6-31+G(d) empregando diversos funcionais para a frequência 0.04282 U.A. * Indica valores otimizados do parâmetro ω otimizado via esquema J_{GAP} .

Funcional	β_{HRS}
B3LYP	17,9141
B3LYP-25%	15,8479
CAM-B3LYP	11,1340
LC-BLYP	8,18784
M06	15,2028
M06HF	7,77135
M062X	10,7450
M06l	27,7282
ω B97XD	10,4859
PBE1PBE	15,7305
LC-BLYP*	12,5779
ω B97XD*	11,2302
<i>Exp</i> ³	16 ± 3

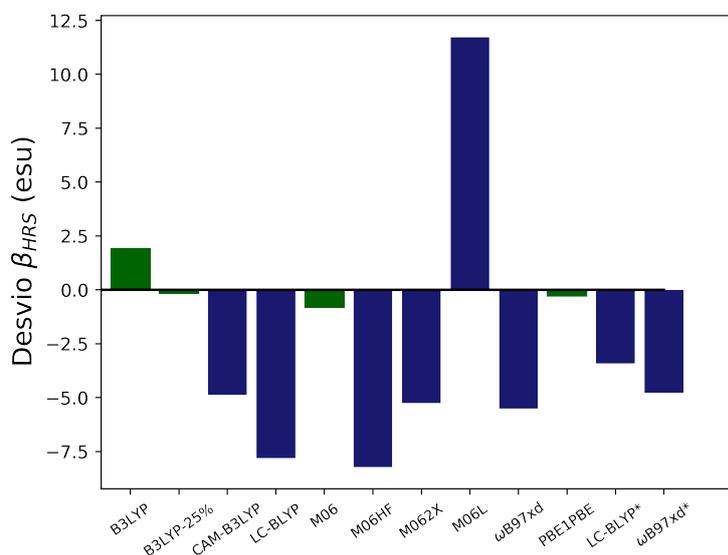


Figura 4.1: Desvio entre os resultados DFT/6-31+G(d) e a medida experimental na primeira hiperpolarizabilidade β_{HRS} , os funcionais em verde estão dentro da margem de erro experimental, enquanto os funcionais em azul não.

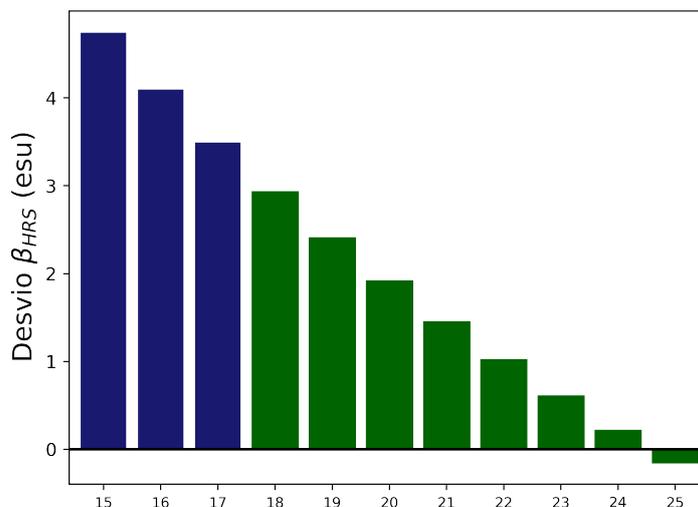


Figura 4.2: Desvio entre os resultados B3LYP/6-31+G(d) e a medida experimental na primeira hiperpolarizabilidade β_{HRS} variando a quantidade de E_x^{HF} entre 15% e 25%, os funcionais em verde estão dentro da margem de erro experimental, enquanto os funcionais em azul não.

mencionado anteriormente, um funcional que descreva bem uma propriedade específica pode não ser igualmente preciso em outras propriedades. Desta maneira, realizou-se adicionalmente um estudo de *benchmarking* do espectro de absorção da chalcona C-3 para avaliar, nesta propriedade, qual melhor funcional DFT do conjunto pré-selecionado descreve melhor a excitação eletrônica medida experimentalmente.

Na tabela 4.2 estão reunidos os resultados dos cálculos TDA-DFT/6-31+G(d) realizados para a chalcona C-3 em DCM (tratamento explícito S-QM/MM), utilizando os mesmos funcionais DFT já descritos. Para a banda de absorção característica em DCM, mais uma vez os funcionais com cerca de 25% de troca HF, PBE1PBE, B3LYP-25% e M06, apresentaram valores mais próximos do valor experimental, com um desvio menor do que 2 nm. A tendência geral dos valores de $\lambda_{máx}$ para todos os funcionais seguiu o observado para β_{HRS} .

Para avaliar visualmente o *benchmarking* realizado, a figura 4.3 traz a sobreposição da força dos osciladores durante a fotoexcitação, calculados via TDA-DFT em comparação com o espectro UV experimental. A otimização dos funcionais melhorou a localização das transições eletrônicas teóricas TDA-DFT de maneira análoga ao observado com a primeira hiperpolarizabilidade β_{HRS} .

Em resumo, os funcionais híbridos PBE1PBE e M06 e o funcional com B3LYP modificado mostraram-se os mais adequados (dentro do *benchmarking*), pois descreveram

Tabela 4.2: Valores numéricos para o comprimento de onda característico (nm) obtidos para a chalcona C-3, em diclorometano S-QM/MM, via cálculos TDA-DFT em diversos funcionais. * Indica valores para funcional otimizado.

Funcional	λ
B3LYP	332,30
B3LYP-25%	320,58
CAM-B3LYP	286,93
LC-BLYP	283,17
M06	322,30
M06HF	258,29
M062X	284,50
M06l	312,87
ω B97XD	283,18
PBE1PBE	319,62
LC-BLYP*	298,64
ω B97XD*	289,18
<i>Exp</i> ³	319.00

de maneira acurada as propriedades ONL e fotofísicas da molécula C-3, estruturalmente similar aos derivados de chalcona que será investigado na sequência desta dissertação. Dessa maneira, o funcional de troca e correlação PBE1PBE será utilizado para o cálculo das propriedades ópticas e fotoeletrônicas de todos sistemas descritos na seção anterior (4.1), em solvente explícito (S-QM/MM). Este funcional foi escolhido em virtude de ter apresentado resultados mais acurados quando comparado ao M06, e por não ter requerido nem um tipo de modificação como no caso do B3LYP-25%.

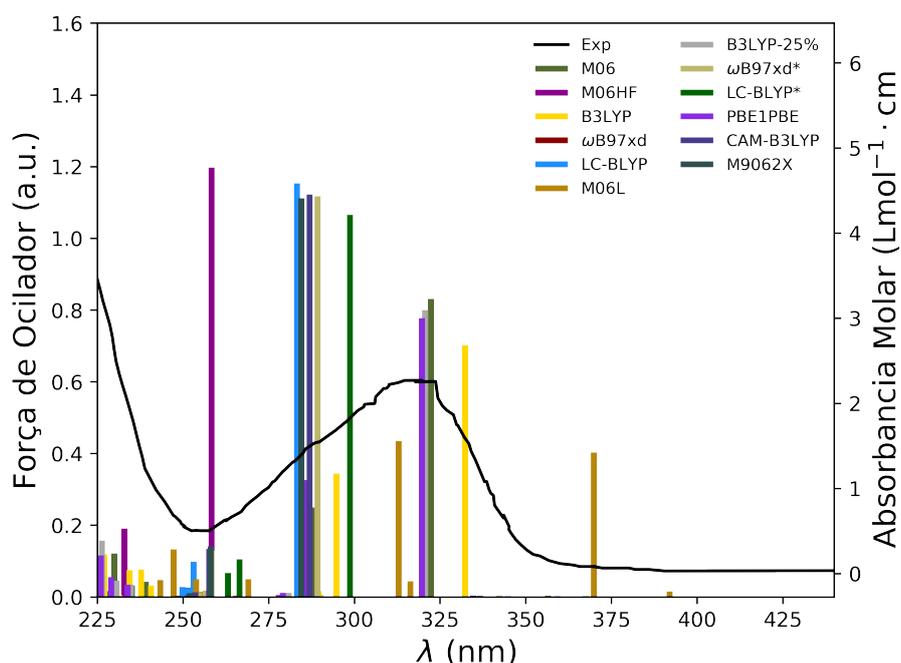


Figura 4.3: Osciladores e espectro de absorção UV-Vis experimental da chalcona C-3 sintetizada por Abegão e colaboradores³.

4.2 Momento de Dipolo

Analisando inicialmente o comportamento do momento de dipolo da família A de derivados de chalcona, figura 4.4, infere-se que a inclusão do ambiente químicamente necessariamente levou a um aumento na magnitude de μ , entre 7% e 30%. Dando ênfase às mudanças estruturais de troca de posição do grupo carbonila presente na ponte olefínica (1 \rightarrow 2; 3 \rightarrow 4), observa-se um aumento de μ . Ao se introduzir um grupo espaçador $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ na ponte olefínica da molécula 2A, a molécula 4A é criada e é acompanhada de um aumento no valor de μ . O aumento da distância que separa os fragmentos doadores (D) e aceptores (A) faz com que ocorra esta mudança para molécula 4A. Isto é esperado devido o caráter D-A ser aproximadamente conservado (cargas parciais q são essencialmente as mesmas nos fragmentos D-A), porém o aumento da distância r provoca o aumento de $\mu = qr$. Já no caso da molécula 1A, ao se introduzir um grupo espaçador $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ na ponte olefínica, forma-se a molécula 3A. Porém, neste caso, ocorreu a diminuição de μ , independentemente do ambiente químico, como retratado na Figura 4.4. Embora a distância entre os fragmentos A= $-\text{NO}_2$ e D=metóxi aumente consideravelmente, a presença do grupo carbonila ao longo da ponte de conjugação faz com que não ocorra uma direcionalidade preferencial para a transferência de carga, acarretando no pequeno aumento observado em μ . Para as

moléculas 2A e 4A, o grupo A=CO está posicionado mais próximo do grupo A principal tornando esta região da molécula um acceptor globalmente mais forte do quando estão posicionados em regiões afastadas (1A e 3A).

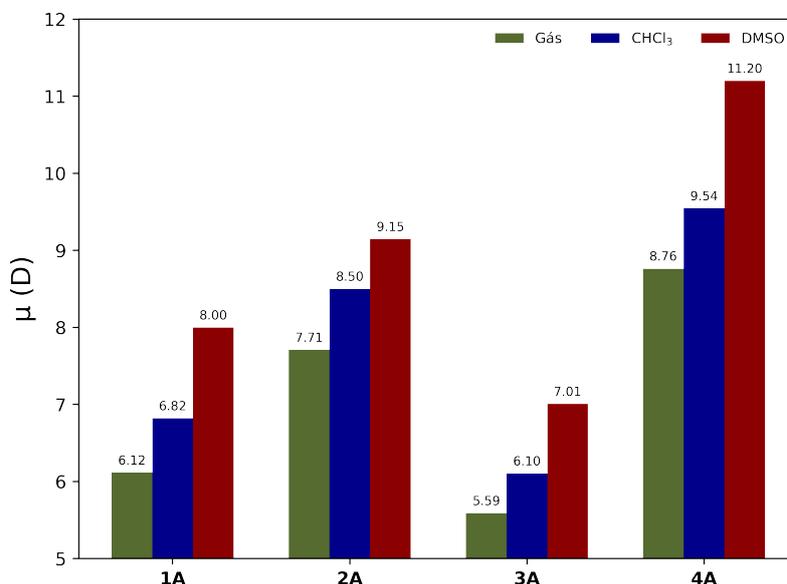


Figura 4.4: Momento de dipolo μ (D) calculado em molécula isolada (verde) ou solvatada via metodologia de solvatação explícita S-QM/MM(Azul/CHCl₃; Vermelho/DMSO), para a família A de derivados de chalconas.

A figura 4.5 traz os resultados para a família B de derivados chalcônicos. Observando tal figura, nota-se que o comportamento de μ para os derivados B é qualitativamente igual aos derivados A, nos quais a inclusão do ambiente químico leva a um aumento do momento de dipolo, a inversão da posição do grupo carbonila acarreta em um aumento de μ , assim como o aumento da ponte olefínica em 2→4, enquanto 1→3 acarreta em uma diminuição de μ .

Finalmente, como observado na figura 4.6, os efeitos estruturais por trás da variação do momento de dipolo dentro da família A podem ser estendidas qualitativamente para a família C. O comportamento de inversão da intensidade de μ observado nas moléculas da família 3 ocorre devido a deslocalização do sítio acceptor de elétrons, que levou ao encurtamento da distância D-A, como previamente discutido.

Comparando a Figura 4.5 (família B) e 4.6 (família C) com a Figura 4.4 (família A) mostra que a troca do grupo doador nas famílias B e C trouxe uma diminuição no momento de dipolo de todas as moléculas, independente do solvente empregado, indicando que a presença da hidroxila deve estar aumentando o efeito indutivo -I desativador do anel aromático, ou seja, este grupo atua como um doador mais fraco do

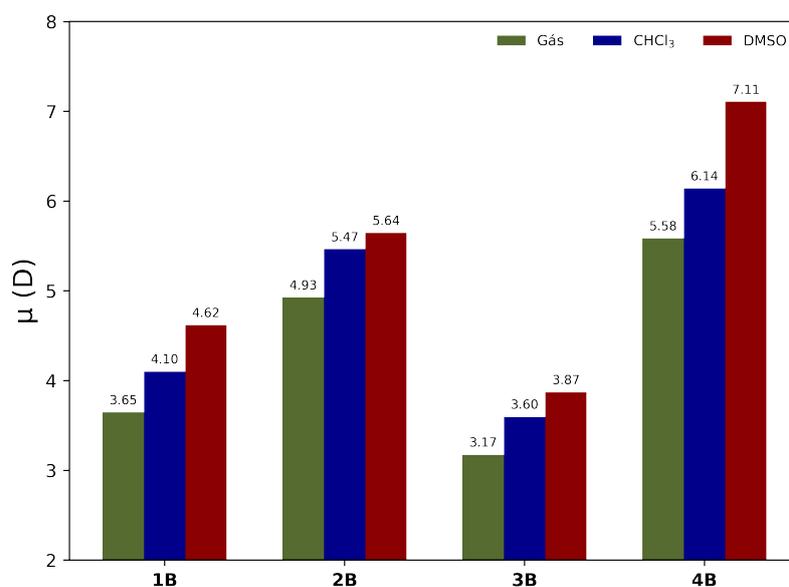


Figura 4.5: Momento de dipolo μ (D) calculado em molécula isolada (verde) ou solvatada via metodologia de solvatação explícita S-QM/MM (Azul/ CHCl_3 ; Vermelho/DMSO), para a família B de derivados de chalconas.

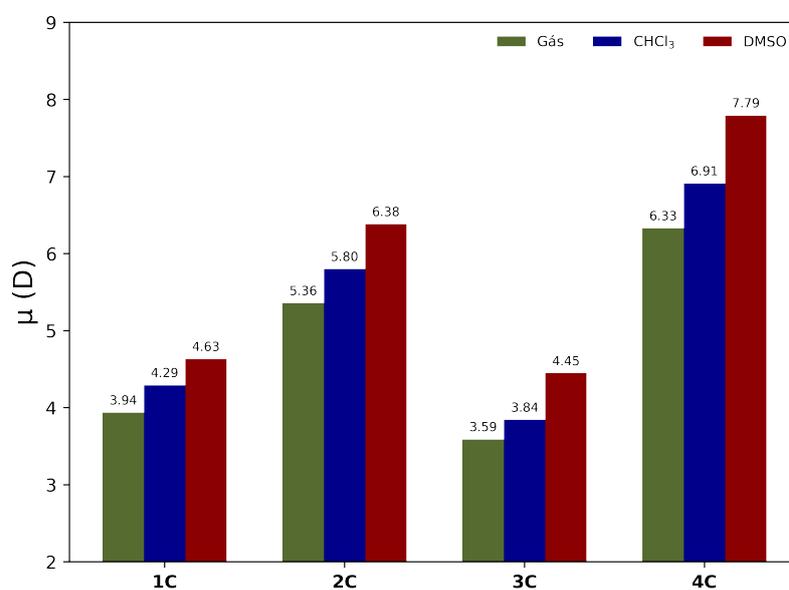


Figura 4.6: Momento de dipolo μ (D) calculado em molécula isolada (verde) ou solvatada via metodologia de solvatação explícita S-QM/MM (Azul/ CHCl_3 ; Vermelho/DMSO), para a família C de derivados de chalconas.

que o metóxi nos derivados de chalcona investigados. A princípio poderia advogar-se

para o maior μ encontrado na família B em relação a C devido a presença de ligações de hidrogênio intramolecular (LHI) no caso das moléculas 1B e 3B, porém estes apresentaram menor μ do que seus correspondentes sem estas interações 2B e 4B, respectivamente. A maior magnitude do momento de dipolo da família C de derivados de chalcona quando comparado à família B é uma consequência da diminuição da distância A-D quando se vai da família C para a B, uma consequência da definição de momento de dipolo.

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{d}. \quad (4.1)$$

4.3 GAP HOMO-LUMO

A variação de energia entre os níveis HOMO e LUMO dos derivados de chalcona estudados, calculados a partir da solvatação explícita, estão esquematizados nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9. Em linhas gerais, o GAP HOMO-LUMO é mais acentuado para os sistemas isolados, os derivados solvatados em DMSO apresentam os menores valores, enquanto os solvatados em clorofórmio possuem magnitude intermediária.

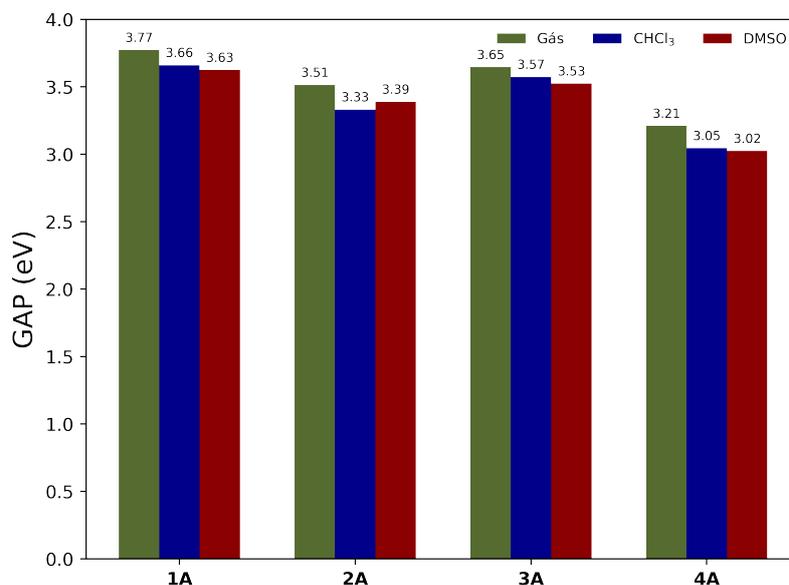


Figura 4.7: Variação do GAP HOMO-LUMO (eV) determinado usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família A.

Observando-se atentamente as figuras 4.7, 4.8 e 4.9 é possível destacar comportamentos que em uma análise preliminar destoariam do padrão observado em cada uma

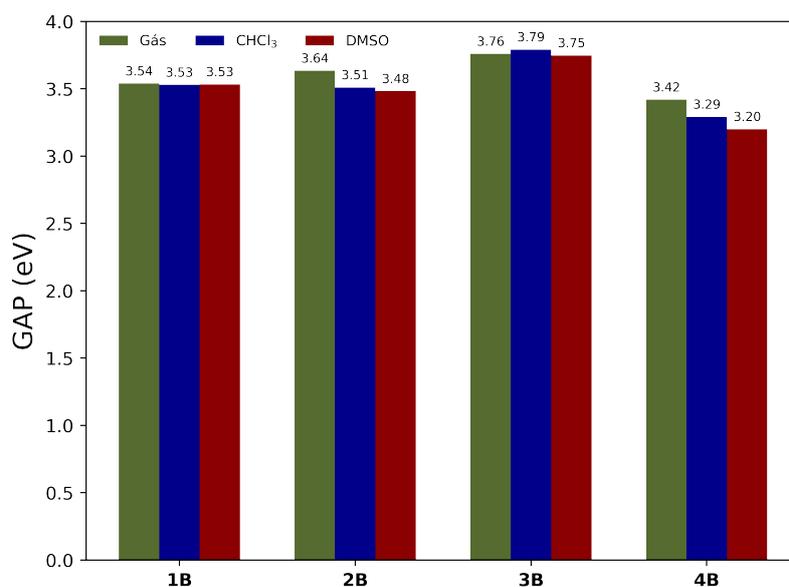


Figura 4.8: Variação do GAP HOMO-LUMO (eV) determinado usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalcenas da família B.

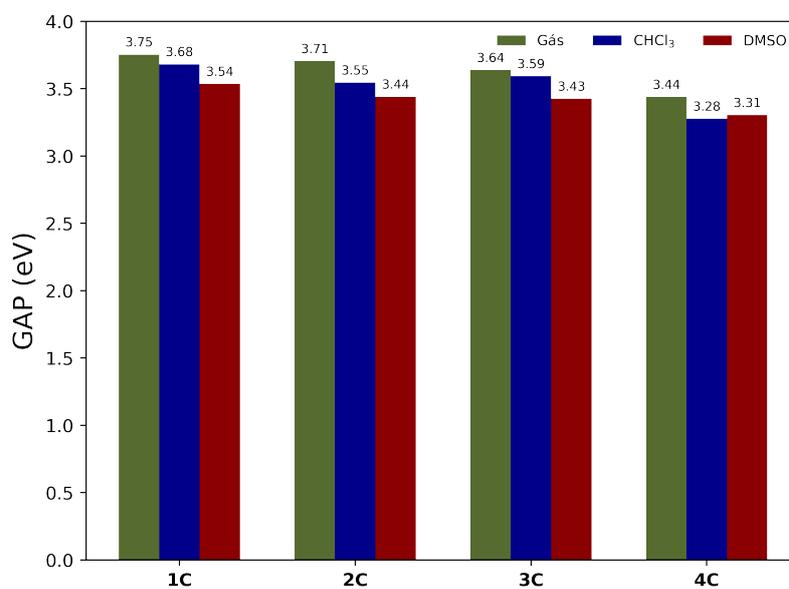


Figura 4.9: Variação do GAP HOMO-LUMO determinado (eV) usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalcenas da família C.

das famílias de derivados estudadas; a inversão do sistema de menor GAP HOMO-LUMO ocorrida para o derivado 2A e 4C e o aumento na magnitude do GAP HOMO-LUMO no sistema 3B/CHCl₃. Estas variações observadas no valor do GAP HOMO-LUMO são, para qualquer caso, muito sutis, cerca de 0.1 eV. No entanto, discutido por

Caricato e colaboradores⁶³, cálculos DFT com solvatação implícita PCM costumam ter um desvio na magnitude do GAP HOMO-LUMO da ordem de 0.1 eV. Assim, as mudanças descritas acima não caracterizam um comportamento diferenciado. Em termos práticos, as figuras 4.7, 4.8 e 4.9 nos mostram que o $\text{GAP}(\text{Gás}) \geq \text{GAP}(\text{CHCl}_3) \geq \text{GAP}(\text{DMSO})$.

Com relação a mudança do grupo doador (D) principal de um substituinte metóxi (-OCH₃) na família A por um hidroxila (-OH) em posições orto (família B) e meta (família C), a variação dos valores do GAP HOMO-LUMO foi, como esperado, muito sutil. Como o principal efeito nesta substituição de grupos D é a troca de ligações σ (-O-CH₃) por (O-H), não se espera grandes variações desta propriedade, pois orbitais de simetria σ tendem a ser muito estabilizados em energia, pouco participando nos níveis quantizados de fronteira das chalconas. Nota-se que o GAP HOMO-LUMO seguiu uma tendência geral, em relação às mudanças estruturais propostas, no qual a família 4 traz os menores valores para o GAP HOMO-LUMO e as famílias 1 e 3 os maiores.

É possível estabelecer um paralelo, pelo menos em primeira aproximação, entre o GAP HOMO-LUMO do sistema molecular com as suas propriedades elétricas de resposta linear (α) e não-linear (β). Em 1983, Ralph Pearson e Robert Parr⁶⁴ definiram uma quantidade para estimar a reatividade de sistemas moleculares através do conceito de dureza, η , definido como:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v, \quad (4.2)$$

isto é, a dureza é a derivada de segunda ordem da energia eletrônica E em função do número de elétrons N sujeito a um potencial externo v constante⁶⁴. No limite em que o Teorema de Koopmans é válido, é possível reescrever a dureza do sistema molecular em termos da energia dos orbitais HOMO ($\varepsilon_{\text{HOMO}} = -IP$) e LUMO ($\varepsilon_{\text{HOMO}} = EA$), sendo IP o potencial de ionização e EA a afinidade eletrônica:

$$\eta = \frac{IP - EA}{2} \approx \frac{\varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_{\text{HOMO}}}{2}. \quad (4.3)$$

Sendo a dureza diretamente proporcional ao GAP HOMO-LUMO faz com que os sistemas moleculares com menor GAP sejam os menos duros e conseqüentemente os mais polarizáveis, ao compararmos moléculas com volume molecular semelhante. A Figura 4.7 mostra que o GAP é minimizado no sentido 1A→2A e 3A→4A, desse modo, moléculas com volume semelhante seguem a tendência do GAP HOMO-LUMO com relação a polarizabilidade linear. Uma vez que o derivado 4A apresenta o menor GAP e um elevado comprimento molecular, espera-se que este apresente os maiores valores

da polarizabilidade linear, sendo confirmado na Figura 4.10.

Em termos da resposta não-linear de primeira ordem, a análise do GAP HOMO-LUMO também pode fornecer informações importantes sobre como a estrutura molecular afeta a primeira hiperpolarizabilidade β . A origem dos altos valores de β em moléculas orgânicas usualmente empregadas em estudos de ONL, podem ser entendidas de maneira intuitiva por meio de um modelo simples desenvolvido por Oudar e Chemla, denominado de modelo de dois níveis⁹:

$$\beta \propto \frac{\mu_{eg}^2 \Delta\mu_{eg}}{E_{eg}^2}, \quad (4.4)$$

em que μ_{eg} é o momento de dipolo de transição entre os dois níveis, $\Delta\mu_{eg}$ é a diferença entre os momentos de dipolo dos dois níveis e E_{eg} é a diferença energética entre os dois níveis. No caso mais simples, os dois níveis são respectivamente o HOMO e o LUMO. Desta forma, o modelo de Oudar e Chemla prevê que a magnitude da propriedade da primeira hiperpolarizabilidade é inversamente proporcional ao GAP HOMO-LUMO. Assim, é esperado que essa propriedade seja maior quanto menor o GAP. Desse modo, as modificações estruturais propostas no presente trabalho devem alterar a primeira hiperpolarizabilidade (β) de maneira inversa ao GAP.

4.4 Polarizabilidade

De maneira geral, o comportamento de α em função do ambiente químico estudado se mostrou estável para a metodologia explícita sequencial. Necessariamente, os sistemas solvatados levaram aos maiores valores de α , menos de 5%, e o solvente de maior polaridade levou a maiores α na maioria dos casos. Uma característica importante de se ressaltar nas Figura 4.10, 4.11 e 4.12 é que o solvente que intensificou a polarizabilidade foi, *a priori* de maneira geral, o solvente que apresentou o menor GAP HOMO-LUMO, DMSO, em acordo com o princípio de Pearson.

Analisando a figura 4.10, constata-se que o aumento da cadeia olefínica, ou seja adição de um grupo CH_2CH_2 entre os anéis aromáticos, sempre leva a um aumento de α . A polarizabilidade linear em moléculas orgânicas depende do número de elétrons do sistema e do tamanho molecular. Essas dependências fornecem uma explicação para as variações da magnitude de α em cada um dos sistemas estudados. A mudança marginal observada nos sistemas 1A-2A e 3A-4A, na variação da intensidade de α , é decorrente de interações solvente-soluto e intramoleculares, enquanto o aumento do tamanho da ponte olefínica leva a um aumento mais sensível nos valores de α para os pares de derivados de chalcona 1A-3A e 2A-4A, uma vez que o aumento da cadeia

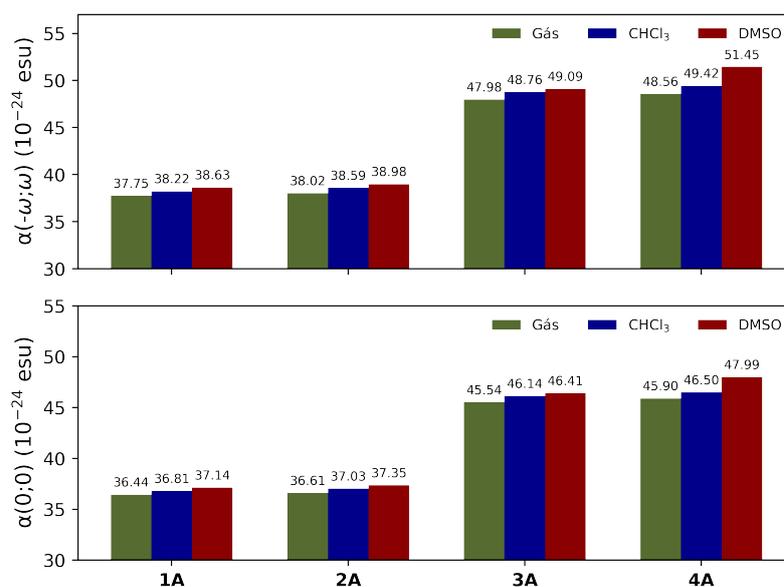


Figura 4.10: Variação da polarizabilidade $\alpha(10^{-24}$ esu) dinâmica (0.04282 U.A.) e estática determinado usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família A.

conjugada leva a um aumento significativo no comprimento da molécula e no número de elétrons total do sistema.

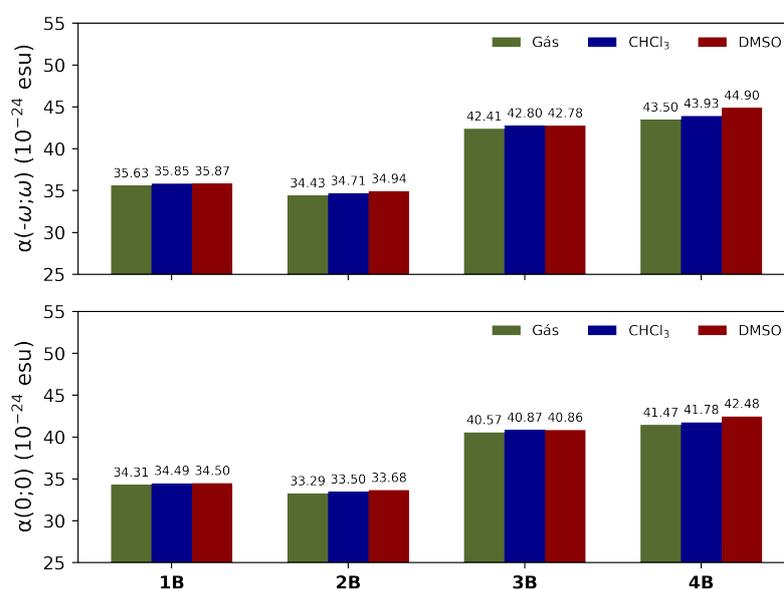


Figura 4.11: Variação da polarizabilidade $\alpha(10^{-24}$ esu) dinâmica (0.04282 U.A.) e estática determinado usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família B.

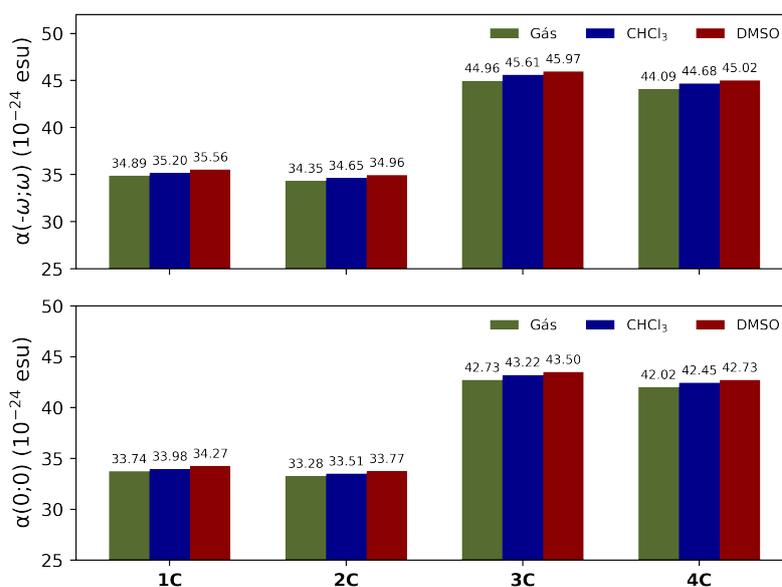


Figura 4.12: Variação da polarizabilidade $\alpha(10^{-24}$ esu) determinado dinâmica (0.04282 U.A.) e estática usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família C.

As mesmas conclusões a respeito das mudanças estruturais dentro de cada família podem ser propagadas para os demais grupos estudados.

Visto que, a polarizabilidade em frequências inferiores a frequência ressonante é proporcional à dimensão característica da molécula, $\alpha \propto L^3$, isto é, ao volume molecular, observa-se que as mudanças de grupo doador $-OCH_3$ na família A por $-OH$ nas famílias B e C, levaram a uma diminuição nas polarizabilidades das chalconas como mostram as figuras 4.10, 4.11 e 4.12. Além disto, comparando apenas o efeito da posição relativa do grupo hidroxila entre a família B (posição *para*) e C (posição *orto*) nos valores de α , nota-se uma mudança pouco significativa, como esperado para isômeros de posição.

4.5 Primeira Hiperpolarizabilidade

A primeira hiperpolarizabilidade total (β_{Tot}), Figuras 4.13, 4.14 e 4.15, possui maior módulo na presença da solvatação S-QM/MM, com exceção ao sistema 3B/DMSO que apresentou menor magnitude em relação ao sistema isolado. O solvente de maior polaridade intensificou a resposta óptica de segunda ordem para a maioria dos sistemas moleculares estudados, em especial nas moléculas com maior momento de dipolo devido à maior assimetria da distribuição eletrônica. Nota-se que, a menos dos sistemas mais polarizados dentro de cada família, a variação de β_{Tot} com a polaridade

do solvente é pequena. Tal fato é fundamentado na natureza da metodologia de solvatação empregada. O solvente é tratado inteiramente na forma de pontos de carga, então, a contribuição das interações de natureza de dispersão e estéricas não estão presentes. Logo, sistemas mais polarizados, cuja magnitude das interações eletrostáticas é maior, são mais sensíveis a alterações na distribuição dos pontos de carga. Desta forma, observa-se nas figuras 4.13, 4.14 e 4.15 que as chalconas do tipo 4 (maiores μ) apresentam maior sensibilidade ao tratamento S-QM/MM, quando comparadas aos outros derivados.

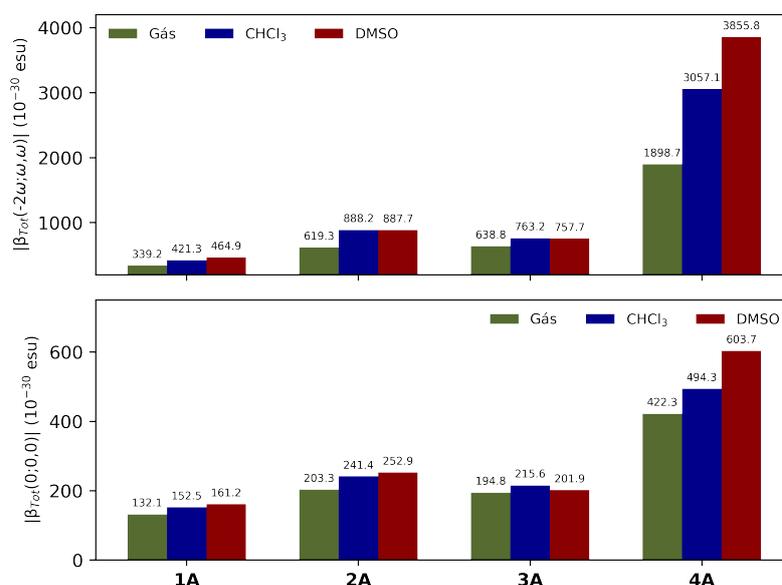


Figura 4.13: Variação da primeira hiperpolarizabilidade total β_{Tot} (10^{-30} esu) dinâmica (0.04282 U.A.) e estática determinada usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família A.

Com relação a influência em β das mudanças geométricas propostas, observa-se que esta seguiu a tendência oposta da apresentada pelo GAP HOMO-LUMO. A título de exemplo, nota-se pela figura 4.7 que o GAP decresce segundo a ordem $1A \rightarrow 3A \rightarrow 2A \rightarrow 4A$, enquanto a figura 4.13 apresenta o aumento de β_{Tot} nessa mesma ordem, de acordo com o modelo proposto por Oudar e Chemla, equação 4.4.

A mudança na posição da hidroxila, marcada no deslocamento $C \rightarrow B$, ocasiona um sensível aumento na magnitude de β_{Tot} para os sistemas 2 e 4, enquanto que os sistemas 1 e 3 apresentam um leve aumento e um abaixamento, respectivamente. Os sistemas 1B e 3B possuem uma geometria favorável formação de LHI, que levam a uma menor torção molecular, o que pode ser atribuído como razão para o abaixamento de

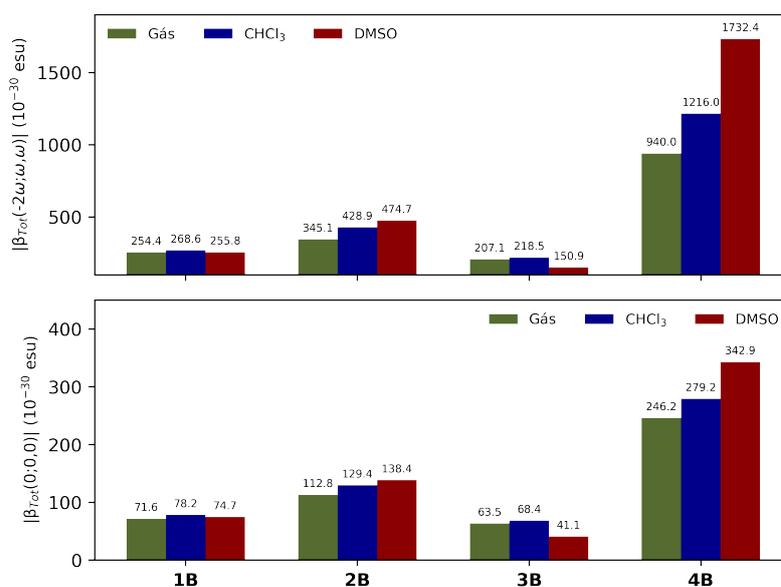


Figura 4.14: Variação da primeira hiperpolarizabilidade total β_{Tot} (10^{-30} esu) dinâmica (0.04282 U.A.) e estática determinada usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família B.

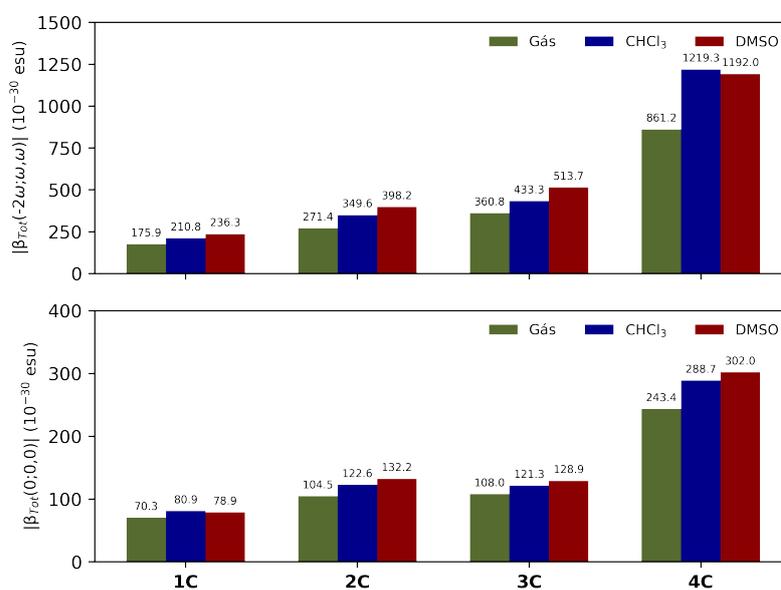


Figura 4.15: Variação da primeira hiperpolarizabilidade total β_{Tot} (10^{-30} esu) dinâmica (0.04282 U.A.) e estática determinada usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família C.

β_{Tot} . De maneira geral, o aumento da ponte olefinica, ou seja, o aumento da cadeia π -conjugada, leva ao aumento da primeira hiperpolarizabilidade.

Outras representações de interesse experimental para a primeira hiperpolarizabilidade são o β_{HRS} , já discutida anteriormente, e sua projeção ao longo do vetor momento de dipolo (β_{Vec}), obtida empregando a equação 3.5. Os valores numéricos para β_{Vec} para a família A de derivados de chalcona estão representados na figura 4.16. Os resultados para β_{Vec} e β_{HRS} em termos de mudanças estruturais e de solvente são qualitativamente equivalentes aos resultados para β_{Tot} . Desse modo, para se evitar a proliferação de figuras os resultados de β_{Vec} para as família B e C além de todos os resultados β_{HRS} foram suprimidos desta seção, sendo expostos na forma de tabela no apêndice B.

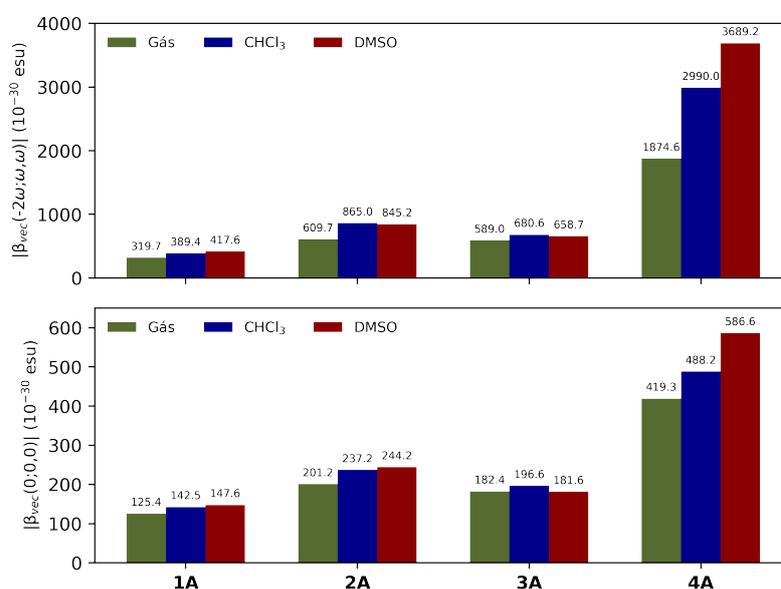


Figura 4.16: Variação de $\beta_{Vec}(10^{-30}$ esu) dinâmica (0.04282 U.A.) e estática determinada usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família A.

Embora grande parte dos sistemas tenham apresentado um comportamento congruente com o esperado, os sistemas 2A, 3A, 1B, 3B e 4C trazem uma inversão da magnitude de β com a polaridade do solvente, em que os sistemas solvatados em CHCl₃ apresentaram os maiores valores. Esse comportamento não pode ser satisfatoriamente justificado pelo modelo descrito na seção 4.3. Esses sistemas serão aprofundados em seção subsequente, a partir do modelo de três-níveis em conjunto com resultados TDA.

4.6 Segunda Hiperpolarizabilidade

Os resultados obtidos para a segunda hiperpolarizabilidade total (γ_{Tot}), mostram que, na maior parte dos sistemas estudados, o DMSO, solvente de maior polaridade, levou a maiores valores de γ_{Tot} . No entanto, os mesmos sistemas que apresentaram inversão na primeira hiperpolarizabilidade (2A, 3A, 1B, 3B e 4C) também apresentaram uma magnitude de γ_{Tot} mais intensa para o clorofórmio. Nota-se que, diferentemente do observado para resposta de segunda ordem, os dois solventes levaram a resposta de terceira ordem maior do que na molécula isolada.

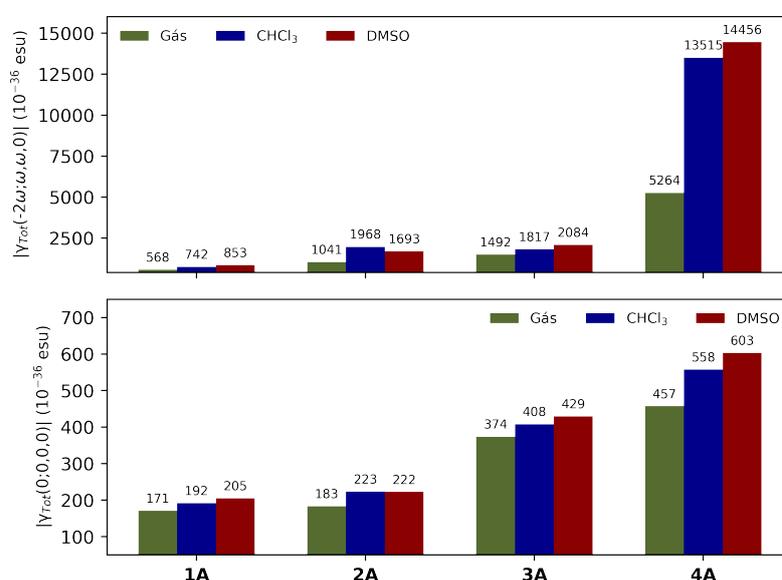


Figura 4.17: Variação da segunda hiperpolarizabilidade total γ_{Tot} (10^{-36} esu) dinâmica (0.04282 U.A.) e estática determinada usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família A.

Como discutido na seção anterior, para a primeira hiperpolarizabilidade β , existe uma certa confiança e racionalidade a respeito dos fatores que influenciam sua magnitude, sendo o modelo de dois níveis um típico exemplo. Para efeitos de terceira ordem, ou melhor, para a segunda hiperpolarizabilidade γ , a utilização de modelos da relação estrutura-propriedade ainda não está bem claro^{65,66}. Garito e colaboradores sugeriram um mecanismo para aumentar γ dramaticamente ao polarizar políenos, introduzindo quebra de simetria na estrutura eletrônica⁶⁷. Na tentativa de obter relações estrutura-propriedade para γ , diversos grupos têm empregado uma abordagem

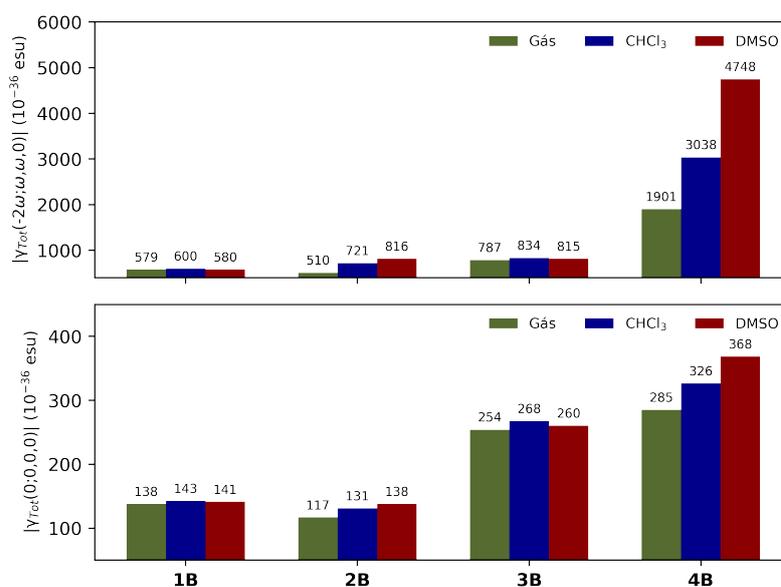


Figura 4.18: Variação da segunda hiperpolarizabilidade total γ_{Tot} (10^{-36} esu) dinâmica (0.04282 U.A.) e estática determinada usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família B.

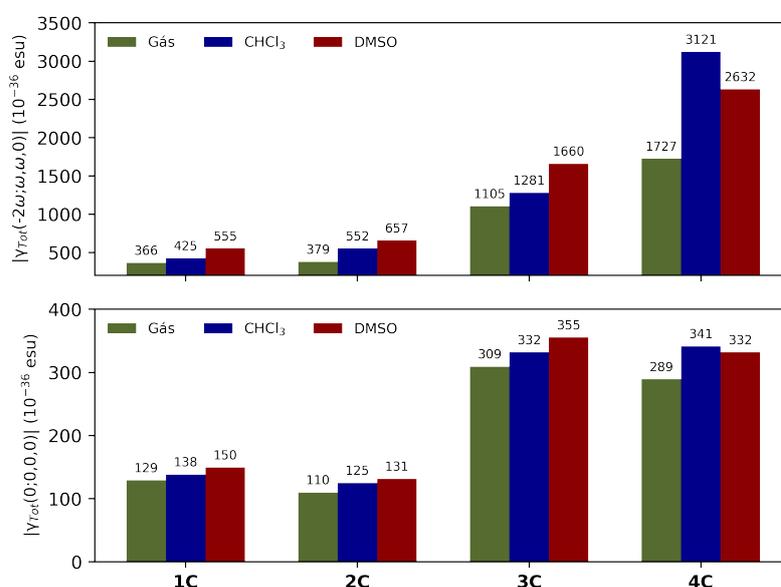


Figura 4.19: Variação da segunda hiperpolarizabilidade total γ_{Tot} (10^{-36} esu) dinâmica (0.04282 U.A.) e estática determinada usando o funcional PBE1PBE em função do solvente para os derivados de chalconas da família C.

baseada na soma sobre os estados (sum-over-states) derivadas da teoria da perturbação, os quais mostram que pelo menos três termos dominam a resposta não-linear de

terceira ordem que, para frequências estáticas, assumem a forma⁶⁸:

$$\gamma \propto - \left(\frac{\mu_{ge}^4}{E_{ge}^3} \right) + \left(\frac{\mu_{ge}^2 \mu_{ee'}^2}{E_{ge}^2 E_{ge'}} \right) + \left(\frac{\mu_{ge}^2 (\mu_{ee} - \mu_{gg})^2}{E_{ge}^3} \right) = N + TP + D, \quad (4.5)$$

em que g , e e e' representam o estado fundamental e os dois estados excitados de interesse, respectivamente. O modelo de três níveis consiste em três termos: um negativo (N), outro que envolve a absorção de dois fótons (TP) e um termo dipolar (D). Em sistemas com forte caráter *push-pull*, ou seja, alto caráter de transferência interna de carga (ICT do inglês *internal charge transfer*) o termo D pode ser muito grande e aumentar significativamente. Como todas as moléculas estudadas não apresentam centro de inversão, todos os termos de γ , no modelo de três níveis, são não-negligenciáveis. Porém, como todos os valores de γ obtidos resultaram em quantidades positivas, é presumível que o termo N seja o menos preponderante, indicando um baixo acoplamento entre o estado fundamental g com o estado excitado mais baixo e . Além disto, podemos inferir ainda que o momento de dipolo de transição entre os estados excitados $\mu_{ee'}$ seja maior ou pouco menor que o do estado fundamental μ_{gg} , de modo que o termo dipolar D não seja, em módulo, maior que o termo TP. Cálculos DFT com a aproximação de Tamm-Dancoff (TDA-DFT) permitirá tomar conclusões mais assertivas sobre a magnitude e sinal dos termos TP e D nos derivados de chalcona. Esta análise será apresentada na próxima seção.

O termo dipolar D no modelo de três níveis tem a interessante característica de introduzir uma dependência em γ com a primeira hiperpolarizabilidade β . Esta característica tem se confirmado experimentalmente, em que os estudos têm indicado que quanto maior a resposta de segunda ordem, há uma tendência em se aumentar a de terceira ordem⁶⁹. Em geral, observa-se que quanto maior o caminho da ponte π -conjugada maior serão as hiperpolarizabilidades. Esta característica foi observada para a maioria das chalconas estudadas, em particular, as moléculas 4 (4A, 4B ou 4C), que foram as com maior resposta em β e também em γ . Estes resultados indicam que a estratégia de se modificar a estrutura básica de uma chalcona reposicionando grupos com maior apetite por densidade eletrônica em posições mais distantes do grupo doador, acompanhado pelo aumento do sistema π -conjugado está intensificando o termo dipolar e levando aos maiores valores de γ encontrado. Portanto, a arquitetura molecular de uma chalcona (moléculas 1 e 3) mostra-se menos atrativa, quando está visando aplicações em dispositivos ONL, pois os valores de β são muito inferiores quando comparadas com os derivados modificados (moléculas 2 e 4). Credita-se isto ao abaixamento da polaridade da molécula, decorrente da aproximação do grupo

carbonila, característico das chalconas, com o grupo doador de densidade eletrônica.

Mais uma vez, a substituição do grupo doador metóxi pela hidroxila levou a uma diminuição significativa da magnitude de γ , cerca de 47% para o caso mais brando. A mudança de posição do grupo hidroxila ($B \rightarrow C$) leva o mesmo efeito observado em β , qual seja, a presença de LHI diminui a resposta óptica de terceira ordem.

4.7 TDA

Os espectros UV-Vis foram obtidos via cálculos TDA-DFT sobre 12 estados excitados. Observando as figuras 4.20 e 4.21, constata-se que a presença dos pontos de carga tende a levar à um singelo deslocamento das bandas para a região do ultravioleta. No entanto, o sistema 3A/DMSO é deslocado para a região do infravermelho.

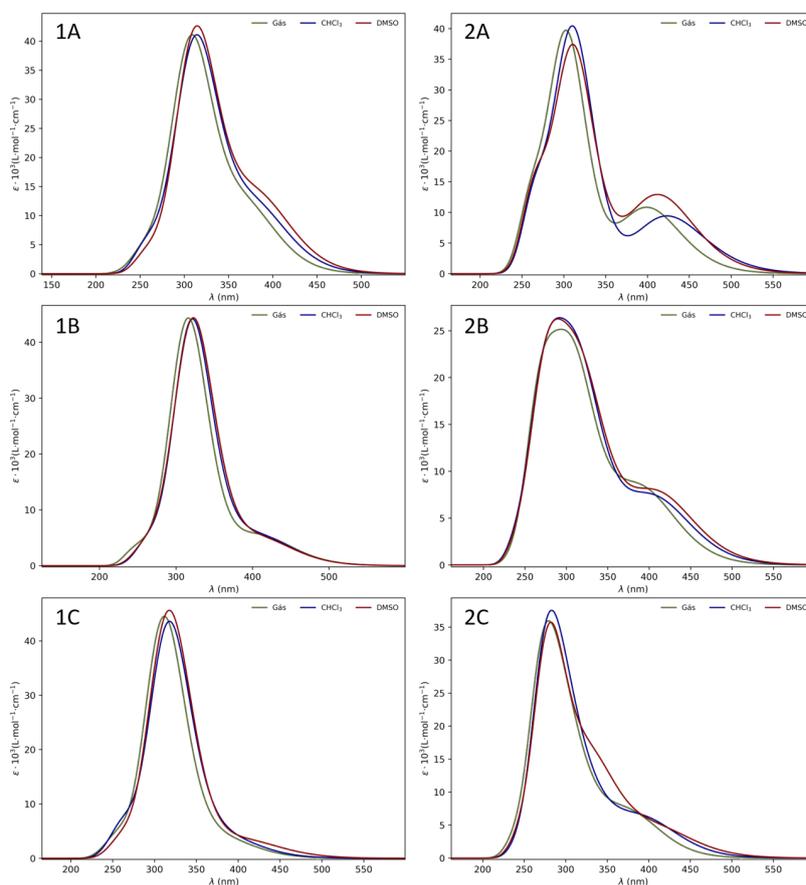


Figura 4.20: Espectro UV-Vis teórico calculado via TDA-DFT no nível de cálculo PBE1PBE/6-31+G(d) para as os derivados de chalcona 1 e 2.

Com relação às mudanças estruturais investigadas, pode-se inferir que a mudança na posição da carbonila, observada entre $1 \rightarrow 2$ e $3 \rightarrow 4$, leva o surgimento de um ombro na região em torno de 425nm. Esse ombro é melhor definido em sistemas mais

polarizados, ou seja, os sistemas com maior momento de dipolo.

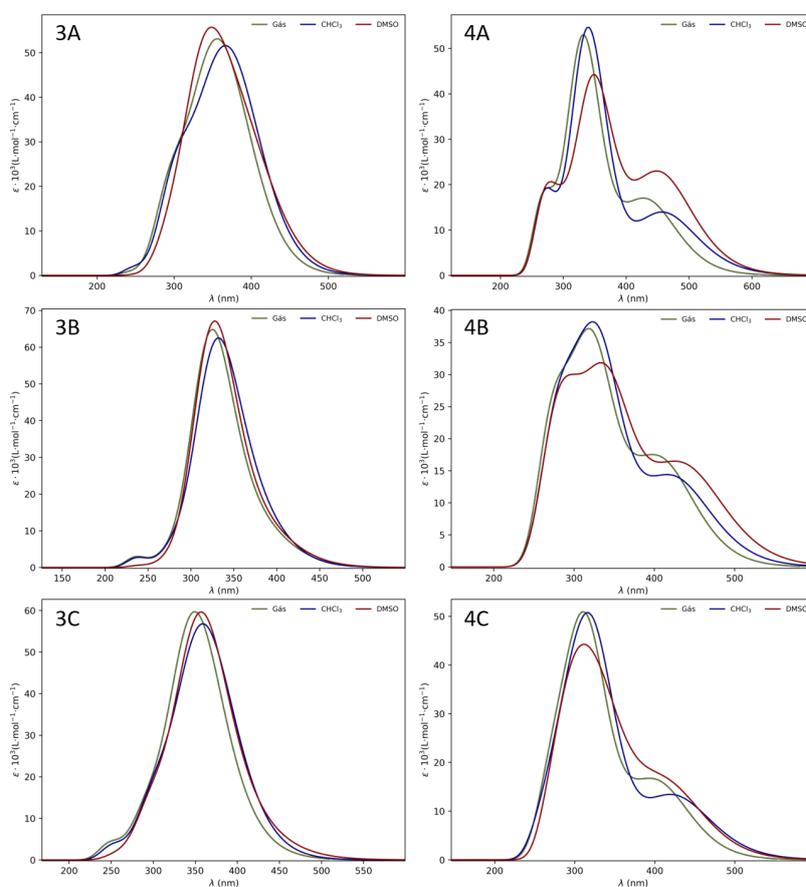


Figura 4.21: Espectro UV-Vis teórico calculado via TDA-DFT no nível de cálculo PBE1PBE/6-31+G(d) para as os derivados de chalcona 3 e 4.

A inserção do fragmento CH_2CH_2 na ponte olefinica das chalconas 1 e 2, que resultam nos derivados 3 e 4, respectivamente, leva a um *blueshift* do comprimento de onda característico. Porém, este *blueshift* é significativo apenas na família C. A troca do grupo doador metóxi pela hidroxila não ocasionou mudança significativa nos espectros.

O modelo de dois níveis proposto por Oudar e Chemla, equação 4.4, é adequado para descrever sistemas moleculares com 1 nível excitado dominante. No entanto, os resultados TDA mostram que os sistemas estudados na presente dissertação não apresentam um estado de excitação claramente dominante, indicando a importância do uso de mais estados excitados para o estudo das propriedades ONL. Esse comportamento pode ser visualizado na figura 4.22 para o caso da molécula 2A solvatada em DMSO. Analisando a figura 4.22, percebe-se que existem três excitações dominantes no espectro UV-Vis, em 267 nm, 312 nm e 413 nm, que correspondem aos 9^o, 4^o e 1^o nível de excitação, respectivamente.

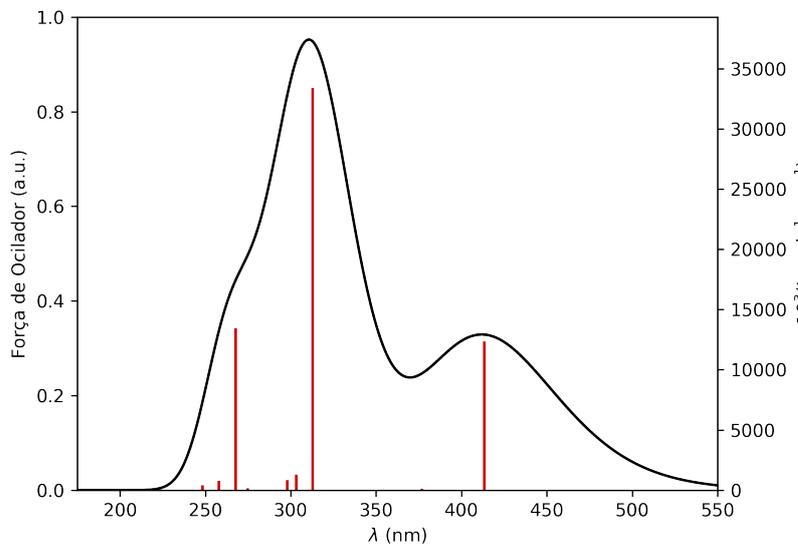


Figura 4.22: Espectro UV-Vis e osciladores teóricos calculado via TDA-DFT PBE1PBE para a chalcona 2A solvatada em DMSO.

Sistemas que apresentam esse tipo de comportamento, em geral, não são adequadamente descritos pelo modelo de dois níveis. Dessa forma, para os casos estudados, o modelo de três níveis é uma alternativa mais adequada para o estudo das propriedades ONL⁷⁰. Nele, o estado fundamental e dois níveis excitados de interesse são utilizados para se estimar as hiperpolarizabilidades, pelas equações:

$$\beta = 6 \frac{(\mu_{ge})^2 \Delta\mu_e}{E_{ge}^2} + 12 \frac{\mu_{ge} \mu_{ge'} \mu_{ee'}}{E_{ge} E_{ge'}} + 6 \frac{(\mu_{ge'})^2 \Delta\mu_{e'}}{E_{ge'}^2}, \quad (4.6)$$

$$\gamma \propto - \left(\frac{\mu_{ge}^4}{E_{ge}^3} \right) + \left(\frac{\mu_{ge}^2 \mu_{ee'}^2}{E_{ge}^2 E_{ge'}} \right) + \left(\frac{\mu_{ge}^2 (\mu_{ee} - \mu_{gg})^2}{E_{ge}^3} \right) = -N + TP + D, \quad (4.7)$$

em que g , e e e' representam o estado fundamental e os dois estados excitados de interesse. Desse modo, para o caso 2A/DMSO, utiliza-se como estados excitados e e e' o primeiro estado excitado e o quarto, respectivamente. A terceira transição eletrônica dominante, que corresponde ao processo $S_0 \rightarrow S_9$ não é considerado pelo fato de que a energia de fotoexcitação associada a este oscilador é relativamente maior que as transições $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_4$. De acordo com a aproximação de soma-sobre-os-estados, cada termo é inversamente proporcional ao quadrado de E_{eg} , logo estas transições de altas energias podem ser em primeira aproximação desprezadas. O restante desta

seção será dedicado a investigar os sistemas chalcônicos que apresentaram um comportamento diferenciado nas propriedades ONL calculados a partir do método CPKS, especificamente aqueles em que a solvatação em CHCl_3 ocasionou um aumento na resposta ONL. Avaliamos se o modelo de três níveis é capaz de trazer informações que permitam interpretar as origens da resposta ONL em relação a estrutura eletrônica dos sistemas. Especificamente, esta análise tornará possível avaliar o papel do Gap entre os níveis excitados e fundamental (que como demonstrado na figura 4.22, não é necessariamente uma transição HOMO-LUMO), dipolos de transição e variação do momento de dipolo entre os níveis envolvidos. Esses valores foram obtidos por meio do programa MultiWFN⁷¹ e estão expostos nas tabelas 4.3 e 4.4 para os sistemas de comportamento diferenciado. Os resultados em sua totalidade estão disponíveis no apêndice B para evitar a proliferação de resultados nas tabelas.

Tabela 4.3: Valores numéricos obtidos para as energias de transição (eV), os dipolos de transição (a.u.) e a primeira hiperpolarizabilidade (10^3 a.u.) por meio do modelo de três níveis para os sistemas chalcônicos que apresentaram comportamento diferenciado.

Sistema	β_{SOS}	e	e'	E_{ge}	$E_{ge'}$	μ_{ge}	$\mu_{ge'}$	$\mu_{ee'}$
2A/Gás	-22.50	1	4	0.1138	0.1496	-2.0932	-3.2447	4.5732
2A/ CHCl_3	-31.23	1	4	0.1074	0.1461	-2.0343	-3.2155	4.4293
2A/DMSO	-33.02	1	4	0.1102	0.1457	-2.3596	-3.1120	5.0092
3A/Gás	-60.02	2	3	0.1197	0.1317	3.3236	3.2250	3.5802
3A/ CHCl_3	-66.12	1	2	0.1167	0.1186	2.0793	2.4661	-3.5885
3A/DMSO	-62.32	1	3	0.1148	0.1323	3.1124	3.2120	4.6590
1B/Gás	27.76	1	4	0.1105	0.1426	1.4555	-3.1224	1.2680
1B/ CHCl_3	31.51	1	4	0.1106	0.1405	1.4289	-3.1848	1.3312
1B/DMSO	32.56	1	4	0.1102	0.1393	1.4304	-3.1517	1.2774
3B/Gás	-22.36	1	3	0.1192	0.1403	-2.0991	-4.0138	2.6468
3B/ CHCl_3	-29.90	1	3	0.1208	0.1377	-2.4625	-3.8124	3.5043
3B/DMSO	-22.95	1	3	0.1179	0.1391	2.1715	-4.0559	-2.7251
4C/Gás	-27.07	1	5	0.1129	0.1427	-2.4400	-2.9440	6.5171
4C/ CHCl_3	43.56	1	5	0.1069	0.1387	2.4486	2.9915	-6.0464
4C/DMSO	40.31	1	5	0.1082	0.1361	-2.5226	2.2021	6.5332

Pode-se escrutinar a importância da variação dos momentos de dipolo no estado fundamental e excitado ($\Delta\mu_{ge}$), que ditam a magnitude dos termos múltiplos de seis na equação 4.6, uma vez que os Gaps entre os níveis são muito próximos independentemente do solvente empregado. Dito isso, pode-se destacar o comportamento de

$\Delta\mu_{ge}$ dos sistemas 1A, 1B, 2A, 3A, 3B e 4C, nos quais $\Delta\mu_{ge}$ é mais acentuado na presença do CHCl_3 , ou seja, o clorofórmio propicia uma maior separação da densidade eletrônica no estado fundamental do que no excitado. Esse tipo de comportamento leva a respostas ópticas não-lineares com maior magnitude, como observado em todos os sistemas citados, à exceção do 1A. A título de ilustração, serão destacados os valores para o sistema chalcônico 4C em ambos os solventes estudados. Os Gaps de energia relativos a ambos os estados estudados não apresentam diferença significativa. Desse modo, a diferença das respostas ONL é ditada por μ_{gj} e $\Delta\mu_{gj}$, em que j representa o estado excitado. Tal variação para o sistema solvatado em CHCl_3 no primeiro estado excitado é cerca de 14,8 a.u., enquanto que, em DMSO, é de 14,6 a.u. Assim, constata-se que a interação soluto-solvente em clorofórmio causou uma maior separação das densidades eletrônicas nos estados fundamental e excitado, mesmo que a diferença seja pequena. Quando esses valores são confrontados pelos respectivos $\Delta\mu_{gj}$ no quinto estado excitado (11.8/ CHCl_3 e 14.0/DMSO) nota-se que a variação do momento de dipolo em DMSO é sensivelmente mais intensa, no entanto, agora o momento de dipolo de transição em DMSO é inferior ao em CHCl_3 . A soma destes fatores fazem com que o β em clorofórmio seja um pouco superior ao β em DMSO. Assim, infere-se que neste caso, o solvente que mais polariza o sistema chalcônico é, de maneira contra intuitiva, o solvente menos polar, clorofórmio, de modo que a distribuição dos pontos de carga levou ao aumento do caráter *push-pull* da molécula 4C, intensificando a magnitude da primeira hiperpolarizabilidade.

O tipo de interação descrita acima é de caráter local, advinda da interação dos átomos do soluto com os pontos de carga. Desse modo, não é possível estabelecer uma regra geral para a ocorrência desse tipo de interação, visto que cada distribuição de pontos de carga é única. Interações dessa natureza não são bem descritas por metodologias implícitas de solvatação. Um outro comportamento não convencional ocorre no sistema 3A/ CHCl_3 , em que a direção do vetor $\mu_{ee'}$ levou o sinal do segundo termo da equação 4.6 a acompanhar o sinal dos termos dependentes de $\Delta\mu_{gj}$, fazendo com que a magnitude da primeira hiperpolarizabilidade se eleve. Esse fato permite inferir que, para esse sistema, β será maior quando solvatado em clorofórmio. Esse tipo de interação capturada pela metodologia S-QM/MM pode ser apontada como a causa dos comportamentos diferenciados apresentados pelos sistemas 1B, 2A, 3A, 3B e 4C.

Voltando atenção aos valores obtidos por intermédio da equação 4.7, é fácil notar que o termo dipolar (D), se caracteriza pela importância da variação do momento de dipolo. Assim, as conclusões discutidas para β se propagam em γ .

Tabela 4.4: Valores numéricos obtidos para a segunda hiperpolarizabilidade e suas componentes (10^3 a.u.) por meio do modelo de três níveis para os sistemas chalcônicos que apresentaram comportamento diferenciado.

Sistema	γ_{SOS}	-N	TP	D
2A/Gás	516.32	13.01	47.25	482.08
2A/CHCl ₃	690.86	13.84	48.22	656.48
2A/DMSO	791.69	23.14	78.93	735.91
3A/Gás	985.56	71.22	75.08	981.69
3A/CHCl ₃	452.12	11.77	34.48	429.41
3A/DMSO	1501.65	62.10	120.65	1443.10
1B/Gás	231.08	3.33	1.96	232.45
1B/CHCl ₃	259.07	3.08	2.10	260.05
1B/DMSO	247.03	3.13	1.97	248.18
3B/Gás	337.72	11.47	15.50	333.69
3B/CHCl ₃	455.34	20.88	37.07	439.15
3B/DMSO	326.51	13.57	18.12	321.96
4C/Gás	707.35	24.64	139.05	592.94
4C/CHCl ₃	1184.41	29.44	138.38	1075.47
4C/DMSO	1216.40	31.97	170.51	1077.86

Capítulo 5

Conclusões

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

Com o intuito de analisar o efeito que mudanças feitas na estrutura de uma chalcona sobre suas propriedades ópticas, o presente trabalho realizou estudos baseados em cálculos DFT em 12 derivados de chalcona, obtidos a partir de alterações na estrutura de uma chalcona base (chalcona 1A, figura 3.1). O efeito do ambiente químico foi aproximado por meio da metodologia S-QM/MM, de tratamento explícito dos efeitos de solvente por meio de dinâmica molecular Monte-Carlo, em dois solventes de polaridade oposta, assim como nas moléculas isoladas.

O funcional de troca e correlação DFT foi escolhido por meio de um *benchmarking*, realizado com os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP, LC-BLYP, M06, M062X, M06L, M06HF, PBE1PBE e ω B97XD, fazendo uso da otimização dos funcionais LC-BLYP e ω B97XD, além da modificação do B3LYP. Os valores obtidos para a primeira hiperpolarizabilidade, bem como os comprimentos de onda característicos do espectro UV-Vis teórico (obtidos por cálculos DFT usando os funcionais previamente mencionados) foram comparados com os resultados experimentais obtidos por Abegão e colaboradores em uma chalcona com estrutura geométrica semelhante às dos derivados estudados neste trabalho. A modificação dos funcionais trouxe melhorias significativas para o LC-BLYP, enquanto que a uso da solvatação S-QM/MM permitiu que tal otimização seja realizada por algoritmos convencionais (J_{GAP}), indicando que os sistemas estudados demandam uma contribuição para a energia de troca de cerca de 25%, nos funcionais

híbridos. O funcional PBE1PBE, B3LYP-25% e M06, apresentaram a maior concordância com os valores experimentais. O funcional híbrido PBE1PBE foi escolhido por apresentar os melhores valores para primeira hiperpolarizabilidade e comprimento de onda característico de absorção, sem necessitar de tratamentos adicionais.

Com relação às modificações geométricas propostas, a inserção do substituinte metóxi por uma hidroxila acarretou na diminuição das magnitudes das propriedades ONL e quando o substituinte é levado da posição *orto* para a posição *meta* também acontece um abaixamento dos valores das propriedades ópticas. O aumento da ponte olefínica leva ao aumento das propriedades ONL, mais sensivelmente na família 4, uma vez que a presença da carbonila na vizinhança do grupo retirador de elétrons levou a diminuição de tais propriedades.

A inclusão do efeito de solvente quase sempre leva ao aumento da magnitude das propriedades ópticas. O momento de dipolo, assim como a polarizabilidade linear, apresentaram maiores valores na presença do solvente de maior polaridade (DMSO), no entanto, esta afirmação perde a validade para as propriedades ópticas de ordem superior. Múltiplos sistemas apresentaram a inversão de comportamento nas primeira e segunda hiperpolarizabilidades com a polaridade do solvente, isto é, o clorofórmio aumenta ligeiramente, em relação ao DMSO, essas propriedades para estes sistemas. Uma análise mais detalhada desses casos revelou que existe a necessidade do uso de modelos mais complexos para a total compreensão sobre o comportamento dessas propriedades, visto que existem múltiplas transições com contribuições relevantes. É importante salientar que mesmo havendo casos com inversão, o DMSO leva a um aumento mais significativo da magnitude da primeira e da segunda hiperpolarizabilidade, especialmente na molécula com maior momento de dipolo (4A).

Em resumo, observa-se que as propriedades ONL de moléculas chalcônicas seguem as tendências descritas por Oudar e Chemla no seu modelo *push-pull*, em que o aumento da ponte π -conjugada, da separação de cargas e da polaridade do sistema acarreta no aumento da magnitude da primeira hiperpolarizabilidade. Dentre os sistemas estudados aqui, o derivado de chalcona 4A, solvatado em DMSO apresentou as maiores respostas ONL, no entanto os derivados 2 e 4 absorvem radiação visível, ou seja, não são adequadas para aplicações em estado sólido. Assim, as modificações estruturais observadas no derivado de chalcona 4A levam a maximização da resposta ONL.

Bibliografia

- [1] Cramer, C. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*; Wiley, 2005.
- [2] Levine, I. *Physical Chemistry*, 6th ed.; McGraw-Hill: New York, 2008; p 1008.
- [3] Abegão, L. M.; Santos, F. A.; Fonseca, R. D.; Barreiros, A. L.; Barreiros, M. L.; Alves, P. B.; Costa, E. V.; Souza, G. B.; Alencar, M. A.; Mendonça, C. R.; Kamada, K.; Boni, L. D.; Rodrigues, J. J. Chalcone-based molecules: Experimental and theoretical studies on the two-photon absorption and molecular first hyperpolarizability. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2019**, 117772.
- [4] Maiman, T. H. Optical and Microwave-Optical Experiments in Ruby. *Phys. Rev. Lett.* **1960**, 4, 564–566.
- [5] Armin, A.; ansen-van Vuuren, R. D.; Kopidakis, N.; Burn, P. L.; Meredith, P. Narrowband light detection via internal quantum efficiency manipulation of organic photodiodes. *Nature Communications* **2015**, 6, 6343.
- [6] Ullah, M.; Tandy, K.; Yambem, S. D.; Muhieddine, K.; Ong, W. J.; Shi, Z.; Burn, P. L.; Meredith, P.; Li, J.; Namdas, E. B. Efficient and bright polymer light emitting field effect transistors. *Organic Electronics* **2015**, 17, 371–376.
- [7] Simon, F.; Clevers, S.; Gbabode, G.; Couvrat, N.; Agasse-Peulon, V.; Sansaselme, M.; Dupray, V.; Coquerel, G. Enhanced Second Harmonic Generation from an Organic Self-Assembled Eutectic Binary Mixture: A Case Study with 3-Nitrobenzoic and 3,5-Dinitrobenzoic Acids. *Crystal Growth & Design* **2015**, 15, 946–960.
- [8] Bredas, J. L.; Adant, C.; Tackx, P.; Persoons, A.; Pierce, B. M. Third-Order Non-linear Optical Response in Organic Materials: Theoretical and Experimental Aspects. *Chemical Reviews* **1994**, 94, 243–278.

- [9] Oudar, J. L.; Chemla, D. S. Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment. *The Journal of Chemical Physics* **1977**, *66*, 2664–2668.
- [10] Machado, D. F. S.; Lopes, T. O.; Lima, I. T.; da Silva Filho, D. A.; de Oliveira, H. C. B. Strong Solvent Effects on the Nonlinear Optical Properties of Z and E Isomers from Azo-Enaminone Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 17660–17669.
- [11] Lopes, T. O.; Machado, D. F. S.; Risko, C.; Brédas, J.-L.; de Oliveira, H. C. B. Bond Ellipticity Alternation: An Accurate Descriptor of the Nonlinear Optical Properties of pi-Conjugated Chromophores. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 1377–1383, PMID: 29498530.
- [12] Bhattacharya, S.; Biswas, C.; Raavi, S. S. K.; Venkata Suman Krishna, J.; Vamsi Krishna, N.; Giribabu, L.; Soma, V. R. Synthesis, Optical, Electrochemical, DFT Studies, NLO Properties, and Ultrafast Excited State Dynamics of Carbazole-Induced Phthalocyanine Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 11118–11133.
- [13] Lakshmi, C. N.; Balachandran, S.; Arul, D. D.; Ronaldo, A. A.; Hubert, J. I. DFT analysis on spectral and NLO properties of (2E)-3-[4-(dimethylamino) phenyl]-1-(naphthalen-2-yl) prop-2-en-1-one; a d-pi-A chalcone derivative and its docking studies as a potent hepatoprotective agent. *Chemical Data Collections* **2019**, *20*, 100205.
- [14] BERTOUDO, G. Efeito de Solvente Sobre as Propriedades Ópticas Não-Lineares de Chalconas e Análogos. 2014.
- [15] Gu, B.; Ji, W.; Patil, P. S.; Dharmaprakash, S. M. Ultrafast optical nonlinearities and figures of merit in acceptor-substituted 3,4,5-trimethoxy chalcone derivatives: Structure-property relationships. *Journal of Applied Physics* **2008**, *103*, 103511.
- [16] Patil, P.; Dharmaprakash, S.; Ramakrishna, K.; Fun, H.-K.; Kumar, R.; Narayana, D. Second harmonic generation and crystal growth of new chalcone derivatives. *Journal of Crystal Growth* **2007**, *303*, 520 – 524.

- [17] Custodio, J. M. F.; D'Oliveira, G. D. C.; Gotardo, F.; Cocca, L. H. Z.; De Boni, L.; Perez, C. N.; Maia, L. J. Q.; Valverde, C.; Osório, F. A. P.; Napolitano, H. B. Chalcone as Potential Nonlinear Optical Material: A Combined Theoretical, Structural, and Spectroscopic Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 5931–5941.
- [18] Vinaya, P.; Prabhu, A.; Subrahmanya, K.; Upadhyaya, V. Synthesis, growth and characterization of a long-chain p-conjugation based methoxy chalcone derivative single crystal; a third order nonlinear optical material for optical limiting applications. *Optical Materials* **2019**, *89*, 419 – 429.
- [19] Corozzi, A.; Mennucci, B.; Cammi, R.; Tomasi, J. Structure versus Solvent Effects on Nonlinear Optical Properties of Push-Pull Systems: A Quantum-Mechanical Study Based on a Polarizable Continuum Model. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 14774–14784, PMID: 19775142.
- [20] Neto, A. P. V.; Machado, D. F. S.; Lopes, T. O.; Camargo, A. J.; de Oliveira, H. C. B. Explicit Aqueous Solvation Treatment of Epinephrine from Car–Parrinello Molecular Dynamics: Effect of Hydrogen Bonding on the Electronic Absorption Spectrum. *The Journal of Physical Chemistry B* **2018**, *122*, 8439–8450, PMID: 30091921.
- [21] Coutinho, K.; Canuto, S. In *Solvent Effects from a Sequential Monte Carlo - Quantum Mechanical Approach*; Löwdin, P.-O., Sabin, J. R., Zerner, M. C., Karwowski, J., Karelson, M., Eds.; Advances in Quantum Chemistry; Academic Press, 1997; Vol. 28; pp 89 – 105.
- [22] Jaramillo, P.; Coutinho, K.; Canuto, S. Continuum, discrete, and explicit solvation models for describing the low-lying absorption spectrum of the pterin acid in aqueous environment. *International Journal of Quantum Chemistry* **2010**, *110*, 2371–2377.
- [23] Franco, L. R.; Brandão, I.; Fonseca, T. L.; Georg, H. C. Elucidating the structure of merocyanine dyes with the ASEC-FEG method. Phenol blue in solution. *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *145*, 194301.
- [24] Torres, E.; Georg, H.; Fonseca, T.; Castro, M. First hyperpolarizability of isomers of pyridinium N-phenoxide betaine dye in solution using the ASEC-FEG method. *Chemical Physics Letters* **2018**, *699*, 261 – 266.

- [25] Oliveira, L. B. A.; Adriano Júnior, L.; Colherinhas, G. Solvent effects on the electrical and magnetic spectroscopic properties of azo-enaminone derivatives in methanol and in water. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 12032–12044.
- [26] Georg, H. C.; Coutinho, K.; Canuto, S. Converged electronic polarization of acetone in liquid water and the role in the $n\text{-}\pi$ transition. *Chemical Physics Letters* **2006**, *429*, 119 – 123.
- [27] Coutinho, K.; Georg, H.; Fonseca, T.; Ludwig, V.; Canuto, S. An efficient statistically converged average configuration for solvent effects. *Chemical Physics Letters* **2007**, *437*, 148 – 152.
- [28] Nelsen, S. F.; Trieber, D. A.; Ismagilov, R. F.; Teki, Y. Solvent Effects on Charge Transfer Bands of Nitrogen-Centered Intervalence Compounds. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 5684–5694, PMID: 11403600.
- [29] Samanta, S.; Sanyal, S.; Maity, M.; Chaudhury, M.; Ghosh, S. Unusual solvent effect of molecular charge transfer complexes: Stacking/non-stacking interaction revealed by characterization of structure and photophysical aspects. *Journal of Luminescence* **2017**, *190*, 403 – 412.
- [30] Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1927**, *23*, 542–548.
- [31] Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell'Atomo. *Accademia Nazionale dei Lincei* **1927**, *6*, 602–607.
- [32] Tsuneda, T. *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*; SpringerLink : Bücher; Springer Japan, 2014.
- [33] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [34] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [35] Parr, R.; Weitao, Y. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; International Series of Monographs on Chemistry; Oxford University Press, 1994.
- [36] Levine, I. *Quantum chemistry*; Allyn and Bacon chemistry series; Prentice Hall, 2006.

- [37] Koch, W. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley VCH, 2001.
- [38] Janak, J. F. Proof that $\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon$ in density-functional theory. *Phys. Rev. B* **1978**, *18*, 7165–7168.
- [39] Vianna, J.; Fazzio, A.; Canuto, S. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*; Livraria da Física, 2004.
- [40] Savin, A.; Flad, H.-J. Density functionals for the Yukawa electron-electron interaction. *International Journal of Quantum Chemistry* **1995**, *56*, 327–332.
- [41] Henderson, T. M.; Janesko, B. G.; Scuseria, G. E. Range Separation and Local Hybridization in Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 12530–12542, PMID: 19006280.
- [42] Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 8425–8433.
- [43] Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 8425–8433.
- [44] Körzdörfer, T.; Sears, J. S.; Sutton, C.; Brédas, J.-L. Long-range corrected hybrid functionals for π -conjugated systems: Dependence of the range-separation parameter on conjugation length. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *135*, 204107.
- [45] Lima, I. T.; Prado, A. d. S.; Martins, J. B. L.; de Oliveira Neto, P. H.; Ceschin, A. M.; da Cunha, W. F.; da Silva Filho, D. A. Improving the Description of the Optical Properties of Carotenoids by Tuning the Long-Range Corrected Functionals. *The Journal of Physical Chemistry A* **2016**, *120*, 4944–4950, PMID: 26885879.
- [46] Pandey, L.; Doiron, C.; Sears, J. S.; Brédas, J.-L. Lowest excited states and optical absorption spectra of donor-acceptor copolymers for organic photovoltaics: a new picture emerging from tuned long-range corrected density functionals. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2012**, *14*, 14243–14248.
- [47] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Ashvar, C. S.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Theoretical calculation of vibrational circular dichroism spectra. *Faraday Discuss.* **1994**, *99*, 103–119.

- [48] Walker, M.; Harvey, A. J. A.; Sen, A.; Dessent, C. E. H. Performance of M06, M06-2X, and M06-HF Density Functionals for Conformationally Flexible Anionic Clusters: M06 Functionals Perform Better than B3LYP for a Model System with Dispersion and Ionic Hydrogen-Bonding Interactions. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*.
- [49] Remya, K.; Suresh, C. H. Which density functional is close to CCSD accuracy to describe geometry and interaction energy of small noncovalent dimers? A benchmark study using Gaussian09. *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34*, 1341–1353.
- [50] Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 8425–8433.
- [51] Szabo, A.; Ostlund, N. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Books on Chemistry; Dover Publications, 1996.
- [52] Bates, D. *Quantum Theory: Aggregates of particles. II*; Pure and applied physics v. 2; Academic Press, 1962.
- [53] Møller, C.; Plesset, M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [54] Jackson, J. *Classical electrodynamics*; Wiley, 1975.
- [55] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; Wiley, 2007.
- [56] Coutinho, K.; Canuto, S. DICE: A Monte Carlo Program for Molecular Liquid Simulation. 1997.
- [57] GEORG, H. d. C. Efeitos do meio em propriedades conformacionais e eletrônicas de moléculas. 2006.
- [58] Canuto, S. *Solvation Effects on Molecules and Biomolecules: Computational Methods and Applications*; Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics; Springer Netherlands, 2010.
- [59] Frisch, M. J. et al. Gaussian~16 Revision C.01. 2016; Gaussian Inc. Wallingford CT.

- [60] Frisch, M. J. et al. Gaussian 09 Revision E.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [61] Vogiatzis, K. D.; Polynski, M. V.; Kirkland, J. K.; Townsend, J.; Hashemi, A.; Liu, C.; Pidko, E. A. Computational Approach to Molecular Catalysis by 3d Transition Metals: Challenges and Opportunities. *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 2453–2523.
- [62] Bhandari, S.; Cheung, M. S.; Geva, E.; Kronik, L.; Dunietz, B. D. Fundamental Gaps of Condensed-Phase Organic Semiconductors from Single-Molecule Calculations using Polarization-Consistent Optimally Tuned Screened Range-Separated Hybrid Functionals. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2018**, *14*, 6287–6294.
- [63] Caricato, M.; Lipparini, F.; Scalmani, G.; Cappelli, C.; Barone, V. Vertical Electronic Excitations in Solution with the EOM-CCSD Method Combined with a Polarizable Explicit/Implicit Solvent Model. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 3035–3042, PMID: 26504458.
- [64] Parr, R. G.; Pearson, R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 7512–7516.
- [65] Michinobu, T.; May, J. C.; Lim, J. H.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Seiler, P.; Gross, M.; Biaggio, I.; Diederich, F. A new class of organic donor–acceptor molecules with large third-order optical nonlinearities. *Chem. Commun.* **2005**, 737–739.
- [66] Marder, S. R.; Torruellas, W. E.; Blanchard-Desce, M.; Ricci, V.; Stegeman, G. I.; Gilmour, S.; Brédas, J.-L.; Li, J.; Bublit, G. U.; Boxer, S. G. Large Molecular Third-Order Optical Nonlinearities in Polarized Carotenoids. *Science* **1997**, *276*, 1233–1236.
- [67] Garito, A. F.; Heflin, J. R.; Wong, K. Y.; Zamani-Khamiri, O. Recent Studies On The Nonlinear Optical Properties Of Conjugated Linear Chains And Rigid Rod Polymers. 1988; <https://doi.org/10.1117/12.948209>.
- [68] Marder, S.; Gorman, C.; Tiemann, B.; Perry, J.; Bourhill, G.; Mansour, K. Relation Between Bond-Length Alternation and Second Electronic Hyperpolarizability of Conjugated Organic Molecules. *Science (New York, N.Y.)* **1993**, *261*, 186–9.

-
- [69] W., R.; Miller, E. *Nonlinear Optics in Signal Processing*; Engineering Aspects of Lasers Series; Springer, Dordrecht, 1993.
- [70] Orr, B.; Ward, J. Perturbation theory of the non-linear optical polarization of an isolated system. *Molecular Physics* **1971**, *20*, 513–526.
- [71] Lu, T.; Chen, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry* **2012**, *33*, 580–592.
- [72] Coutinho, K. *Metodo Monte Carlo Aplicado a Simulacao de Liquidos*; Livro de Resumos; VII Escola Brasileira de Estrutura Eletronica, 2000; pp 48–73.
- [73] Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 1087–1092.

Apêndice A

Monte Carlo

As propriedades macroscópicas de líquidos são calculadas através de ferramentas estatísticas aplicadas as posições atômicas das moléculas deste líquido, assim partindo das coordenadas de todos os átomos presentes em um líquido, pode-se obter valores médios para as propriedades macroscópicas deste. A simulação estocástica obtém essas coordenadas usando de conformações aleatórias das moléculas de um líquido, gerando novas configurações congruentes com a distribuição de probabilidade de Gibbs⁷². A implementação dos processos estocásticos recebe o nome de Monte Carlo.

Para a simulação de líquidos o método Monte Carlo fixa um conjunto de propriedades moleculares, e faz uso de um critério de aceitação para averiguar a qualidade de uma configuração gerada a partir de uma variação aleatória nas posições moleculares de uma configuração passada. Esse conjunto de propriedades caracteriza o ensemble utilizado, comumente NVT (número de moléculas, volume e temperatura constantes) e NPT (número de moléculas, pressão e temperatura constantes). O critério de aceitação indica se as novas posições das moléculas do líquido, geradas dentro do ensemble escolhido, serão aceitas como um novo passo da simulação, passando a serem usadas como referência para a construção de novas configurações. A simulação chega ao fim passados passos suficientes, ou seja quando um número pré determinado de configurações são aceitas.

A.1 Amostragem Metropolis

O critério de aceitação (método de amostragem) mais comumente usado no Monte Carlo, para o estudo de equações de estado, foi idealizado por Nicholas Metropolis, em um trabalho de 1953⁷³. Para obter propriedades P referentes a um sistema com N partículas interagentes dentro de um ensemble qualquer, e necessário resolver a

seguinte integral:

$$\langle P \rangle_{ens} = \frac{\int_X P_X \varrho dX}{\int_X \varrho(X) dX}, \quad (\text{A.1})$$

onde X representa a orientação das N partículas do sistema, ϱ e a distribuição de probabilidade do ensemble escolhido.

A metodologia de Metropolis e colaboradores diz que a mesma propriedade calculada pela equação A.1 pode ser obtida como uma média simples sobre η conformações não correlacionadas das N partículas do sistema, assim:

$$\langle P \rangle_{ens} = \frac{1}{\eta} (P_{X_1} + P_{X_2} + \dots + P_{X_\eta}) = \frac{1}{\eta} \sum_1^\eta P_{X_i} \quad (\text{A.2})$$

para isso e preciso selecionar conformações das N partículas interagentes de modo que as probabilidades de visitação ϱ reduza a equação A.1 para equação A.2. Assim uma cadeia markoviana deve ser gerada por uma matriz de transição, definida por metrópoles como^{72,73}:

$$\begin{aligned} \Pi_{i,i+1} &= 1, & \varrho_{i+1} &\geq \varrho_i \\ \Pi_{i,i+1} &= \frac{\varrho_{i+1}}{\varrho_i}, & \varrho_{i+1} &< \varrho_i \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

onde $\Pi_{i,i+1}$ representa a probabilidade de transição entre as configurações X_i e X_{i+1} .

A.2 NVT e NPT

Para simulações a volume ou pressão constante, o novo posicionamento das partículas provoca uma variação na energia, essa variação aplicada na equação A.3 para gerar as matrizes de transição usadas em ambos os ensembles. caso Π seja maior ou igual a um número aleatório, o novo posicionamento é aceito, caso contrário este é rejeitado.

Para o ensemble NVT, a probabilidade de ocorrência de um estado e dado por $e^{\frac{-E}{\kappa T}}$, desse modo o criterio de aceitação usado no ensemble NVT é dado por:

$$\begin{aligned} \Pi_{i,i+1} &= 1, & E_{i+1} &< E_i \\ \Pi_{i,i+1} &= \frac{e^{E_i/\kappa T}}{e^{E_{i+1}/\kappa T}}, & E_{i+1} &\geq E_i \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Esta equa o é congruente a formulação do capítulo 2 se o 2.3 subse o 2.3.1 equa o 2.49.

Para o ensemble NPT, a matriz de aceitação é dada por⁷²:

$$\begin{aligned}\Pi_{i,i+1} &= 1, & E_{i+1} < E_i \\ \Pi_{i,i+1} &= e^{E_{i+1}/\kappa T} e^{N \ln(V_{i+1}/V_i)}, & E_{i+1} \geq E_i\end{aligned}\tag{A.5}$$

onde N é o número de partículas do sistema e V_i o volume total do sistema.

Apêndice B

Valores para as Propriedades ONL

Para evitar o proliferação de tabelas no corpo do texto os valores numéricos tabelados para todas as propriedades elétricas calculadas no presente trabalho foram suprimidos. Esta seção traz uma compilação de tais valores na forma de tabelas.

B.1 Momento de Dipolo

Tabela B.1: Valores numéricos para o momento de dipolo μ (D) da família A de derivados de chalcona.

PBE1PBE			
Sistema	Gás	CHCl ₃	DMSO
1A	6.1152	6.8210	7.9988
2A	7.7106	8.4990	9.1468
3A	5.5896	6.1036	7.0066
4A	8.7621	9.5450	11.1995

Tabela B.2: Valores numéricos para o momento de dipolo μ (D) da família B de derivados de chalcona.

PBE1PBE			
Sistema	Gás	CHCl ₃	DMSO
1B	3.6456	4.1006	4.6183
2B	4.9258	5.4664	5.6445
3B	3.1742	3.5967	3.8698
4B	5.5850	6.1413	7.1076

Tabela B.3: Valores numéricos para o momento de dipolo μ (D) da família C de derivados de chalcona.

PBE1PBE			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1C	3.9380	4.2917	4.6314
2C	5.3576	5.8003	6.3823
3C	3.5901	3.8448	4.4491
4C	6.3297	6.9096	7.7919

Tabela B.4: Valores numéricos obtidos para as energias de transição (eV) os dipolos de transição (a.u.) e a primeira hiperpolarizabilidade (10^3 a.u.) por meio do modelo de três níveis para os sistemas chalconicos que apresentaram comportamento diferenciado.

Sistema	β_{sos}	e	e'	E_{ge}	$E_{ge'}$	μ_{ge}	$\mu_{ge'}$	$\mu_{ee'}$
1A/Gás	-38.06	2	4	0.1225	0.1463	2.1775	3.1514	0.9499
1A/CHCl ₃	-27.17	2	4	0.1197	0.1434	1.7895	-2.9394	-2.2239
1A/DMSO	-32.24	1	4	0.1175	0.1438	1.8976	-3.2172	-2.9329
1B/Gás	27.76	1	4	0.1105	0.1426	1.4555	-3.1224	1.2680
1B/CHCl ₃	31.51	1	4	0.1106	0.1405	1.4289	-3.1848	1.3312
1B/DMSO	32.56	1	4	0.1102	0.1393	1.4304	-3.1517	1.2774
1C/Gás	19.00	4	5	0.1441	0.1497	-2.9932	-2.1633	-2.9189
1C/CHCl ₃	25.73	1	4	0.1161	0.1416	0.8516	-3.1197	0.8910
1C/DMSO	28.93	1	4	0.1107	0.1405	-1.0863	-2.9691	-0.8546
2A/Gás	-22.50	1	4	0.1138	0.1496	-2.0932	-3.2447	4.5732
2A/CHCl ₃	-31.23	1	4	0.1074	0.1461	-2.0343	-3.2155	4.4293
2A/DMSO	-33.02	1	4	0.1102	0.1457	-2.3596	-3.1120	5.0092
2B/Gás	8.29	1	5	0.1130	0.1463	0.8235	2.2876	-3.9728
2B/CHCl ₃	13.11	1	5	0.1106	0.1430	1.1918	-2.1686	4.1796
2B/DMSO	15.59	1	5	0.1101	0.1425	1.4630	2.2979	-4.7251
2C/Gás	-14.46	2	9	0.1197	0.1663	-1.2005	2.5981	0.3958
2C/CHCl ₃	-19.76	1	9	0.1140	0.1634	-1.4232	2.6697	-0.5369
2C/DMSO	-24.44	1	8	0.1099	0.1615	1.2044	-3.1459	-0.1391
3A/Gás	-60.02	2	3	0.1197	0.1317	3.3236	3.2250	3.5802
3A/CHCl ₃	-66.12	1	2	0.1167	0.1186	2.0793	2.4661	-3.5885
3A/DMSO	-62.32	1	3	0.1148	0.1323	3.1124	3.2120	4.6590
3B/Gás	-22.36	1	3	0.1192	0.1403	-2.0991	-4.0138	2.6468
3B/CHCl ₃	-29.90	1	3	0.1208	0.1377	-2.4625	-3.8124	3.5043
3B/DMSO	-22.95	1	3	0.1179	0.1391	2.1715	-4.0559	-2.7251
3C/Gás	-26.50	1	3	0.1175	0.1306	1.5890	4.1280	2.7287
3C/CHCl ₃	-33.63	1	3	0.1164	0.1276	1.5750	3.8884	3.2126
3C/DMSO	-42.36	1	3	0.1092	0.1272	2.1332	4.0240	3.7195
4A/Gás	-44.38	1	4	0.1051	0.1368	-2.8760	-3.6041	5.6080
4A/CHCl ₃	-68.11	1	3	0.0990	0.1336	-2.7022	-3.8708	5.2290
4A/DMSO	-97.73	1	3	0.1003	0.1300	-2.9473	3.3550	-3.7337
4B/Gás	-29.42	1	5	0.1112	0.1394	-2.4410	2.6636	-6.2659
4B/CHCl ₃	47.09	1	4	0.1068	0.1360	2.4368	3.0763	-6.0868
4B/DMSO	50.34	1	4	0.1036	0.1326	2.6374	2.6078	-6.2856
4C/Gás	-27.07	1	5	0.1129	0.1427	-2.4400	-2.9440	6.5171
4C/CHCl ₃	43.56	1	5	0.1069	0.1387	2.4486	2.9915	-6.0464
4C/DMSO	40.31	1	5	0.1082	0.1361	-2.5226	2.2021	6.5332

B.2 Polarizabilidade

Tabela B.5: Valores numéricos para polarizabilidade linear (10^{-24} esu) dinâmico e estático da família A de derivados de chalcona.

PBE1PBE $\alpha(-w;w)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1A	37.7533	38.2229	38.6291
2A	38.0206	38.5874	38.9809
3A	47.9756	48.7613	49.0945
4A	48.5609	49.4238	51.4472
PBE1PBE $\alpha(0;0)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1A	36.4383	36.8092	37.1367
2A	36.6080	37.0348	37.3502
3A	45.5441	46.1379	46.4121
4A	45.8974	46.4971	47.9915

Tabela B.6: Valores numéricos para polarizabilidade linear (10^{-24} esu) dinâmico e estático da família B de derivados de chalcona.

PBE1PBE $\alpha(-w;w)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1B	35.6305	35.8531	35.8742
2B	34.4335	34.7055	34.9390
3B	42.4092	42.7958	42.7783
4B	43.5033	43.9305	44.8976
PBE1PBE $\alpha(0;0)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1B	34.3109	34.4874	34.4960
2B	33.2858	33.4961	33.6826
3B	40.5653	40.8668	40.8574
4B	41.4650	41.7767	42.4806

Tabela B.7: Valores numéricos para polarizabilidade linear (10^{-24} esu) dinâmico e estático da família C de derivados de chalcona.

PBE1PBE $\alpha(-w;w)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1C	34.8936	35.1994	35.5559
2C	34.3531	34.6477	34.9643
3C	44.9640	45.6140	45.9683
4C	44.0940	44.6789	45.0236
PBE1PBE $\alpha(0;0)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1C	33.7352	33.9777	34.2738
2C	33.2793	33.5092	33.7694
3C	42.7315	43.2205	43.5044
4C	42.0203	42.4460	42.7314

B.3 Primeira Hiperpolarizabilidade

Tabela B.8: Valores numéricos para primeira hiperpolarizabilidade total (10^{-30} esu) dinâmico e estático da família A de derivados de chalcona.

PBE1PBE $\beta_{Tot}(-2w;w,w)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1A	339.2367	421.3327	464.8671
2A	619.2722	888.2431	887.6602
3A	638.8417	763.1950	757.7285
4A	1898.7139	3057.1011	3855.8231
PBE1PBE $\beta_{Tot}(0;0,0)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1A	132.1065	152.5348	161.2391
2A	203.2926	241.4376	252.8969
3A	194.8012	215.5587	201.8954
4A	422.3174	494.3322	603.7478

Tabela B.9: Valores numéricos para primeira hiperpolarizabilidade total (10^{-30} esu) dinâmico e estático da família B de derivados de chalcona.

PBE1PBE $\beta_{Tot}(-2w;w,w)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1B	254.3615	268.6436	255.8110
2B	345.1285	428.8847	474.6504
3B	207.0696	218.4660	150.8652
4B	939.9866	1216.0435	1732.3806
PBE1PBE $\beta_{Tot}(0;0,0)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1B	71.5913	78.1948	74.6686
2B	112.8390	129.3635	138.4337
3B	63.4947	68.4023	41.1363
4B	246.1771	279.1735	342.8745

Tabela B.10: Valores numéricos para primeira hiperpolarizabilidade total (10^{-30} esu) dinâmico e estático da família C de derivados de chalcona.

PBE1PBE $\beta_{Tot}(-2w;w,w)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1C	175.9457	210.775391	236.324097
2C	271.4291	349.625918	398.159603
3C	360.8195	433.324981	513.744630
4C	861.2042	1219.321524	1191.984691
PBE1PBE $\beta_{Tot}(0;0,0)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1C	70.3252	80.9229	78.8740
2C	104.5238	122.6473	132.1657
3C	108.0370	121.2544	128.8747
4C	243.3747	288.6969	302.0049

Tabela B.11: Valores numéricos para $\beta_{V_{ec}}$ (10^{-30} esu) dinâmico e estático da família A de derivados de chalcona.

PBE1PBE $\beta_{V_{ec}}(-2w;w,w)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1A	-319.6688	-389.3633	-417.5917
2A	-609.6571	-864.9766	-845.2498
3A	-588.9688	-680.6333	-658.7432
4A	-1874.5649	-2990.0181	-3689.1798
PBE1PBE $\beta_{V_{ec}}(0;0,0)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1A	-125.4255	-142.4540	-147.6348
2A	-201.2098	-237.2115	-244.2494
3A	-182.3702	-196.6493	-181.6257
4A	-419.3321	-488.2395	-586.5809

Tabela B.12: Valores numéricos para $\beta_{V_{ec}}$ (10^{-30} esu) dinâmico e estático da família B de derivados de chalcona.

PBE1PBE $\beta_{V_{ec}}(-2w;w,w)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1B	-223.3355	-227.1585	-203.2424
2B	-338.4452	-416.3178	-459.2609
3B	-189.8705	-190.6002	-130.7744
4B	-929.1291	-1191.8593	-1694.5957
PBE1PBE $\beta_{V_{ec}}(0;0,0)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1B	-62.8217	-66.2982	-60.6665
2B	-110.7999	-125.9674	-134.8530
3B	-58.5018	-60.3026	-37.5201
4B	-244.0600	-274.9214	-337.9245

Tabela B.13: Valores numéricos para $\beta_{V_{ec}}$ (10^{-30} esu) dinâmico e estático da família C de derivados de chalcona.

PBE1PBE $\beta_{V_{ec}}(-2w;w,w)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1C	-175.9277	-210.5638	-236.1908
2C	-268.2099	-347.9632	-395.6371
3C	-358.3443	-428.7147	-507.4443
4C	-853.6719	-1214.7831	-1170.3704
PBE1PBE $\beta_{V_{ec}}(0;0,0)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1C	-70.3106	-80.7339	-78.8382
2C	-103.5389	-122.2127	-131.5073
3C	-107.4962	-120.1841	-127.8094
4C	-240.9486	-287.2896	-296.5687

Tabela B.14: Valores numéricos para β_{HRS} (10^{-30} esu) da família A de derivados de chalcona.

PBE1PBE $\beta_{HRS}(-2w;w,w)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1A	45.7566	56.8556	62.9783
2A	85.5703	122.7065	122.7137
3A	85.6696	102.4622	102.2649
4A	262.0531	422.1210	532.4767

Tabela B.15: Valores numéricos para β_{HRS} (10^{-30} esu) da família B de derivados de chalcona.

PBE1PBE $\beta_{HRS}(-2w;w,w)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1B	34.5614	36.4580	34.6270
2B	47.6072	59.0832	65.3710
3B	28.1089	29.6024	20.3680
4B	129.6529	167.7347	238.8788

Tabela B.16: Valores numéricos para β_{HRS} (10^{-30} esu) da família C de derivados de chalcona.

PBE1PBE $\beta_{HRS}(-2w;w,w)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1C	23.4838	28.1299	32.0135
2C	37.2315	48.0005	54.8384
3C	48.1801	58.0089	68.8423
4C	118.5528	168.0185	164.1432

B.4 Segunda Hiperpolarizabilidade

Tabela B.17: Valores numéricos para segunda hiperpolarizabilidade total (10^{-36} esu) dinâmico e estático da família A de derivados de chalcona.

PBE1PBE $\gamma_{Tot}(-2w;w,w,0)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1A	567.6479	742.1789	853.0381
2A	1041.1872	1967.9554	1692.5794
3A	1492.3926	1816.6707	2084.4337
4A	5264.1932	13514.5806	14456.1403
PBE1PBE $\gamma_{Tot}(0;0,0,0)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1A	171.1614	191.6254	204.8705
2A	183.3046	223.4231	222.3527
3A	373.5195	407.8791	429.1932
4A	457.4394	557.5631	602.8982

Tabela B.18: Valores numéricos para segunda hiperpolarizabilidade total (10^{-36} esu) dinâmico e estático da família B de derivados de chalcona.

PBE1PBE $\gamma_{Tot}(-2w;w,w,0)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1B	579.2557	599.5321	579.9360
2B	509.5170	720.6954	815.7819
3B	787.1514	833.7917	815.4150
4B	1901.4607	3038.3788	4748.3406
PBE1PBE $\gamma_{Tot}(0;0,0,0)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1B	137.7687	142.6881	141.3224
2B	116.9011	130.9447	137.6932
3B	254.1397	267.5126	260.3137
4B	285.2650	326.4426	368.3931

Tabela B.19: Valores numéricos para segunda hiperpolarizabilidade total (10^{-36} esu) dinâmico e estático da família C de derivados de chalcona.

PBE1PBE $\gamma_{Tot}(-2w;w,w,0)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1C	365.6319	425.0931	555.4040
2C	378.5135	552.4967	656.9460
3C	1105.0288	1280.8569	1659.7726
4C	1726.6243	3121.2428	2632.2868
PBE1PBE $\gamma_{Tot}(0;0,0,0)$			
Sistema	Gás	CHCl₃	DMSO
1C	129.3467	138.3716	149.6158
2C	109.9692	124.9969	131.3961
3C	309.3308	331.8721	355.3484
4C	289.1572	341.3820	331.9692

Apêndice C

Otimização dos funcionais

Abaixo estão as graficos da função J_{GAP} em função do parametro ω para as duas otimizações de funcionais realizadas durante a escolha do funcional a ser utilizado. Estas otimizações foram feitos com o auxílio de programas desenvolvidos no nosso grupo em linguagem python3.6.

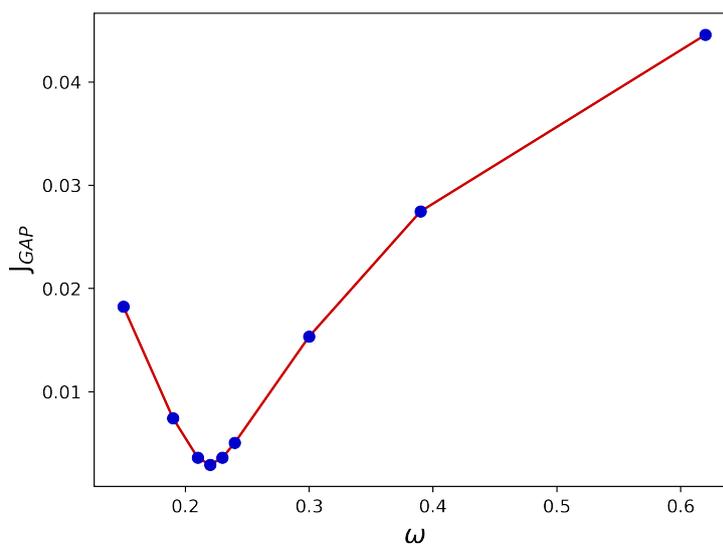


Figura C.1: Otimização do funcional de troca e correlação LC-BLYP pelo esquema da minimização do J_{GAP}

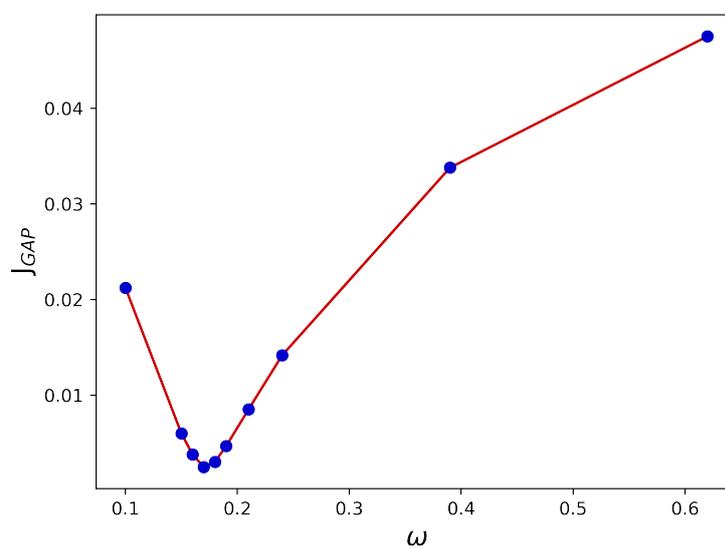


Figura C.2: Otimização do funcional de troca e correlação ω B97XD pelo esquema da minimização do J_{GAP}