



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS FÍSICAMENTE INSPIRADOS PARA
CÁLCULOS DE ÓTICA NÃO-LINEAR E EFEITOS DE SOLVENTES NAS
PROPRIEDADES ÓTICAS NÃO-LINEARES EM DERIVADOS DE AZO-
ENAMINONAS**

DANIEL FRANCISCO SCALABRINI MACHADO

BRASÍLIA-DF, 2017

Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química
Laboratório de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS FÍSICAMENTE INSPIRADOS PARA
CÁLCULOS DE ÓTICA NÃO-LINEAR E EFEITOS DE SOLVENTES NAS
PROPRIEDADES ÓTICAS NÃO-LINEARES EM DERIVADOS DE AZO-
ENAMINONAS**

Aluno: Daniel Francisco Scalabrini Machado

Orientador: Prof. Dr. Heibbe Cristhian B. de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Demétrio Antônio Silva Filho

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como pré-requisito para
obtenção do título de Doutor em Química

BRASÍLIA-DF, 2017

Folha de Aprovação

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese do (a) aluno (a) **Daniel Francisco Scalabrini Machado**, matrícula nº **13/0167282**, intitulada ***“Desenvolvimento de Métodos Fisicamente Inspirados para Cálculos de Ótica Não-Linear e Efeitos de Solventes nas Propriedades Óticas Não-Lineares em Derivados de Azo-Enaminonas”***, apresentada no (a) Auditório Lauro Morhy do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 2 de agosto de 2017.

Prof. Dr. Heibbe Cristhian Benedito de Oliveira
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. João Batista Lopes Martins
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Valter Henrique Carvalho Silva
Membro Titular (QTEA / UEG)

Prof. Dr. Ricardo Gargano
Membro Titular (IF/UnB)

Prof. Dr. Luciano Ribeiro
Membro Suplente (UnUCET/UEG)

Em 2 de agosto de 2017.

Agradecimentos

É! Acabou! Feliz por conquistar um sonho, mas triste por deixar para trás tudo de positivo que experienciei nestes últimos quatro anos na rotina de um laboratório. Obviamente, sem o apoio da minha esposa não teria nem cogitado uma mudança para Brasília vindo de Rio Branco para tentar ser aprovado na seleção do Programa de Pós-Graduação em Química. Meu amor, Jacqueline Herculano, deixo aqui registrado sua contribuição fundamental durante todos esses anos que estamos juntos. Declaro também meu amor e meu orgulho pelo meu filho Guilherme que sempre foi um bom menino, te criar foi muito fácil! Não por que sou um pai talentoso, mas porque você é inerentemente especial. Também quero mandar um beijo na minha filhinha Alice que neste momento que escrevo estas palavras tem apenas 04 meses, mas fica aqui minha mensagem para quando você puder ler e discernir estas linhas! Agradeço aos meus pais que sempre fomentaram a leitura e o estudo desde criança e que na fase marmanjo estiveram sempre ao meu lado. Nunca me senti sozinho!

Expresso agora minha alegria por ter conhecido todas as pessoas que compartilharam o mesmo espaço físico, mas também a amizade durante todos esses anos em Brasília. Meus colegas do LEEDMOL em sequência cronológica: Thiago, Valter, Nayara, Sandro, Ana Gabriela, Arsênio, Fernanda e Ueslei. Um grande abraço!

Agradeço ao meu coorientador Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho (IF-UnB) que contribuiu de maneira cirúrgica na melhoria do trabalho (e na minha escrita científica também!). Agradeço meu orientador Prof. Dr. Heibbe C. B de Oliveira que depositou confiança em mim, me convidando a participar e aprender ativamente novos conhecimentos e ferramentas diversificando ao máximo minha formação! Claro que nem tudo foi um mar de rosas, sendo eu, alvo preferido das zoações junto com o “capanga da tropa da zueira”, o senhor Thiago O. Lopes! Seus “malas”! kkkkkkkkkkkkkkkkkkkkk.

Quero expressar minha gratidão à CAPES pelo financiamento da bolsa que permitiu a realização desta tese e, por conseguinte, completar minha formação como doutor.

Resumo

Esta tese de doutorado dedicou-se ao estudo e melhoria na descrição de propriedades óticas-não lineares (ONL) em moléculas orgânicas atuando como protótipos para aplicações optoeletrônicas. A tese se desenvolveu em duas frentes: desenvolvimento de métodos dentro da DFT para cálculos ONL utilizando como estudo de caso oligômeros crescentes de polibutatrieno (PBT); a outra vertente focou na análise do efeito da polaridade de diferentes solventes nas propriedades ONL de isômeros de azoenaminonas. Na primeira vertente, foram propostas duas metodologias alternativas fisicamente inspiradas em princípios químicos fundamentais, para otimização de funcionais DFT com correções de longo-alcance para melhorar a previsibilidade dos cálculos DFT sobre as propriedades ONL. As inspirações foram o princípio da máxima dureza (MHP) e mínima polarizabilidade (MMP), onde o parâmetro de separação dos funcionais são modificados de modo que a dureza do sistema molecular seja maximizada ou minimizasse a polarizabilidade. Os cálculos foram realizados utilizando o funcional LC-BLYP com o conjunto de funções de base 6-31+G(d). Constatou-se que o comportamento geral do valor otimizado de ω via MHP é diminuir com o aumento da cadeia. Por outro lado, o valor otimizado de ω via MMP cresce com o aumento da cadeia. O método MMP mostrou-se extremamente confiável em comparação com outros esquemas propostos na literatura, tal como Jgap, o qual se baseia na otimização do parâmetro ômega de modo que o teorema de Koopmans seja satisfeito. A inclusão de efeitos de quebra de simetria de spin foram fundamentais e obteve-se um erro médio absoluto (MAE, comparado com o método CCSD(T)/6-31+G(d)) mais de 96% (MAE=1,67) menor que o melhor resultado obtido por Oviedo *et al.*(2016) quando se utilizou o funcional LC-BLYP sem otimização ($\omega = 0,47$) para a solução com quebra de simetria (MAE=45,6). Para a segunda hiperpolarizabilidade otimizar ω via MHP passa ser a melhor escolha, diminuindo o erro MAE em mais de 64% em relação ao melhor resultado da literatura. Além do parâmetro de separação ω buscou-se ajustar a fração de troca Hartree-Fock na região de curto alcance (SR) do funcional. Funcionais parametrizados com separação completa dos termos de curto e longo alcance LC-BLYP $_{\alpha=0,0,\beta=1,0}$ tiveram melhor desempenho em comparação ao LC-BLYP $_{\alpha=0,2,\beta=0,8}$ que introduz uma fração HF na parte SR. Os novos esquemas de otimização de funcionais LRC fisicamente inspirados no MHP e MMP se mostraram excelentes alternativas no

estudo de propriedades elétricas e óticas de sistemas moleculares grandes que podem ter um desempenho similar aos métodos pós-Hartree-Fock computacionalmente mais caros.

Na segunda vertente do trabalho, foi realizado um estudo sobre as propriedades óticas não-lineares estáticas de 24 derivados de azo-enaminonas incorporando efeitos de solvente em sua estrutura geométrica e eletrônica para avaliar o impacto nas propriedades através do método de Campo Finito. Nominalmente, foram utilizados clorofórmio, tetrahidrofurano, acetona, etanol, metanol, dimetil-sulfóxido e também em fase gasosa, para comparação. Para levar em consideração os efeitos de correlação eletrônica nas propriedades ONL os cálculos foram realizados utilizando a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) usando o conjunto de funções de base 6-31G+p e o Modelo Contínuo Polarizável (PCM) para simular a presença dos solventes. Adicionalmente, os isômeros conformacionais *E* e *Z* das azo-enaminonas foram investigados para avaliar os efeitos isoméricos nas propriedades elétricas. Os resultados obtidos mostram que tanto a polaridade do solvente como a força relativa dos grupos doadores têm um impacto significativo nas propriedades elétricas, em especial na primeira hiperpolarizabilidade, β .

Palavras-chave: Correção de longo alcance, MHP, MPP, Polibutatrieno, Ótica-Não Linear, Efeito de Solvente, Azo-Enaminonas.

Abstract

This thesis is concerned with the study and enhancement of nonlinear optical properties in prototype organic molecules aiming at optoelectronics applications. It was divided in two main parts: the development of an alternative method, in the framework of Density Functional Theory (DFT) targeting NLO calculations and applied to polybutatriene (PBT) oligomers as a case study; another part focused on the analysis of polarization effects from different solvents on NLO properties of azo-enaminone isomers. In the first part, two alternative physically-inspired methodologies based on Quantum Mechanical principles, aim to optimize DFT functionals with long-range corrections to better predict the NLO properties from DFT calculations. The inspiring principles were the Maximum Hardness Principle (MHP) and the Minimum Polarizability Principle (MPP), in which the range separation parameter (ω) was modified in order to maximize the hardness of the molecular system under analysis. On the other hand, the MPP principle was used to optimize ω by minimizing the linear polarizability. The calculations were performed using the LC-BLYP/6-31+G(d) level of theory and resulted in lower values of ω as the chain length increases when MHP is considered. Conversely, employing the MPP ω increases with the increase of chain length. Concerning the polarizabilities, MPP method excelled with respect to other tuning schemes proposed out in literature. Inclusion of broken symmetry in the spin part of the wavefunction were utterly important resulting in a mean absolute error (MAE, with respect to the CCSD(T)/6-31G+(d) results) over 96% (MAE=1,67) below the best result obtained by Oviedo et al. for the broken symmetry case (MAE=45,6). For the second hyperpolarizability, optimizing the ω parameter via MHP is now the best choice, lowering the MAE over 64% with respect to the best result found in the literature. Besides the ω parameters, our goal is to improve the LC functionals by changing the amount of Hartree-Fock exchange in the short-range part. Functionals parametrized considering full separation of short and long range terms BLYP $_{\alpha=0.0,\beta=1.0}$ outperformed those with an amount of HF exchange within the short-range regime LC-BLYP $_{\alpha=0.2,\beta=0.8}$. The new proposed optimization schemes pose as an excellent alternative when used to study the electric and optical properties of long chain molecular systems, performing in many ways similar to the computationally more expensive post-Hartree-Fock methods.

With respect to the second part of this thesis, an investigation on the static nonlinear optics properties of 24 azo-enaminones derivatives was carried out by performing calculations incorporating solvent effects on its electronic structure, to assess the environment impact on static NLO properties using the Finite Field Method. Namely, we have used different solvents, such as chloroform, tetrahydrofuran, acetone, ethanol, methanol, dimethyl sulfoxide in our calculations and compared the results to the gas phase calculations. To account for the electron correlation effects on NLO properties the calculations were performed at MP2 level using 6-31G+p as basis set and the Polarizable Continuum Model (PCM) was employed to simulate the presence of the solvent. In addition, the E and Z conformational isomers of the azo-enaminones have been investigated to assess the isomeric effects on the electric properties. The results show that both solvent polarity and relative strength of the donor groups have a significant impact on the electric properties, particularly on the first hyperpolarizability β .

Keywords: long range correction, MHP, MPP, polybutatriene, Non-linear optics, Solvent Effect, Azo-Enaminones.

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura básica para a construção de moléculas orgânicas com respostas óticas não-lineares. A presença do elemento de simetria i , não apresentam respostas de segunda ordem, porém podem ter altos valores na segunda hiperpolarizabilidade.	2
Figura 2. Adaptação do esquema geométrico para análise da integral na Eq. (34) extraído do livro texto de C. Cramer. ⁴⁶	18
Figura 3. Comparação entre o operador de dois elétrons usual $1r12$ e suas respectivas contribuições de curto alcance (SR) e longo alcance (LR) para diferente valores do parâmetro de separação ω	20
Figura 4. Estrutura molecular do monômero butatrieno e o eixo z que define a direção longitudinal.....	23
Figura 5. Evolução da polarizabilidade linear longitudinal α_L e dureza η_1 com o parâmetro de separação ω para alguns oligômeros de PBT no estado singleto calculado utilizando o funcional de troca-correlação LC-BLYP/6-31+G(d).	29
Figura 6. Diferença de densidade de spin (azul = densidade de spin positiva e vermelho = densidade de spin negativa) evidenciando o arranjo antiferromagnético dos oligômeros de PBT com quebra de simetria (BS). Valores obtidos com LC-BLYP ($\alpha = 0$ e $\beta = 1$) com ω otimizado via MPP.	30
Figura 7. Evolução com o aumento da cadeia polimérica de PBT da razão $\alpha_X/\alpha_{CCSD(T)}$ determinada utilizando o conjunto de funções de base 6-31+G(d) em diferentes (X) níveis de aproximação.	34
Figura 8. Erro médio absoluto (MAE) na componente longitudinal da polarizabilidade estática entre os diferentes métodos estudados em relação ao método de referência CCSD(T)/6-31+G(d) obtido por Oviedo et al. ¹⁷	35
Figura 9. Evolução do parâmetro de separação ω otimizado via MHP e MPP com o aumento da cadeia polimérica de PBT com separação completa do funcional LC-BLYP ($\alpha = 0,0$ e $\beta = 1,0$).....	35
Figura 10. Evolução com o aumento da cadeia polimérica de PBT da razão $\gamma_X/\gamma_{CCSD(T)}$ determinada utilizando o conjunto de funções de base 6-31+G(d) em diferentes (X) níveis de aproximação.	38
Figura 11. Erro médio absoluto (MAE) na componente longitudinal da segunda hiperpolarizabilidade entre os diferentes métodos estudados em relação ao método de referência CCSD(T)/6-31+G(d) obtido por Oviedo et al. ¹⁷	39
Figura 12. Evolução da segunda hiperpolarizabilidade longitudinal com o parâmetro de separação ω calculado no nível LC-BLYP/6-31+G(d).	39
Figura 13. Estrutura geral dos isômeros de p-nitro azo-enaminonas estudadas neste trabalho.	52
Figura 14. Resultados MP2/6-31+G para o momento de dipolo μ (em D) em função do solvente. Resultados obtidos usando a geometria otimizada no nível MP2/6-31G+p.	59
Figura 15. Mapa de potencial eletrostático (isovalor de 0,05 a.u.) em fase gás e em DMSO. Painel superior mostra os resultados para a classe 4C para os isômeros E e Z. Painel inferior mostra os resultados para a classe 3C para os isômeros E e Z.	62
Figura 16. Resultados MP2/6-31G+p para o gap energético entre os orbitais de fronteira HOMO-LUMO (em eV) para os isômeros E e Z em função do solvente.....	63
Figura 17. Orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO para as moléculas 4C e 3C nas formas E e Z comparando a fase gás com DMSO. Valor de isodensidade de 0,02a.u.	64
Figura 18. Resultados MP2/6-31G+p para a polarizabilidade linear (em 10^{-24} esu) para os isômeros E e Z das azo-enaminonas em função dos solventes.	66

Figura 19. Resultados MP2/6-31G+p para a primeira hiperpolarizabilidade intrínseca (em 10^{-24} esu) para os isômeros E e Z das azo-enaminonas em função dos solventes. 67

Lista de Tabelas

Tabela 1. Parâmetros da equação (40) para alguns funcionais comumente encontrados na literatura. Valores de ω em bohr ⁻¹	21
Tabela 2. Parâmetro de separação ω (em bohr ⁻¹) otimizados não-empiricamente para os oligômeros de PBT obtidos no nível LC-BLYP/6-31+G(d).	28
Tabela 3. Componente longitudinal da polarizabilidade linear (em 10^3 a.u.) para oligômeros de PBT calculados usando o conjunto de funções de base 6-31+G(d) para diferentes níveis de aproximação.	32
Tabela 4. Componente longitudinal da segunda hiperpolarizabilidade linear (em a.u.) para oligômeros de PBT calculados usando o conjunto de funções de base 6-31+G(d) para diferentes níveis de aproximação.	33
Tabela 5. Substituintes e rótulos dos isômeros de azo-enaminona apresentados na Figura 1.	53
Tabela 6. Resultados MP2/6-31G(d) para os parâmetros geométricos otimizados: comprimentos de ligação (em Å), ângulos diedros (em graus), energia total relativa entre o isômero Z e E (em kcal/mol). 56	
Tabela 7. Valores de rmsd (em Å) comparando a geometria otimizada de cada composto em diferentes solventes com as geometrias obtidas em fase gasosa.	57
Tabela 8. Distribuição de cargas CHELPG sobre os grupos funcionais para os isômeros E e [Z] em fase gás e DMSO. As cargas foram somadas sobre todos átomos de cada parte da molécula: A região doadora ((DN1H)(CH3)C2C4(COY)), a ponte π -conjugada (N5N6ArX) e a região aceptora (NO2). As cargas CHELPG foram calculadas no nível MP2/6-31G+p.	61
Tabela 9. Resultados MP2/6-31G+p para a razão $ \beta_{\text{vec}} /\beta_{\text{tot}}$ em fase gás e DMSO. Valores em colchetes representam os resultados para o isômero Z.	70
Tabela A1. Parâmetro de separação ω (em bohr ⁻¹) otimizados não-empiricamente para os oligômeros de PBT obtidos no nível LC-BLYP/6-31G(d).	77
Tabela A2. Componente longitudinal da polarizabilidade linear (em a.u.) para oligômeros de PBT calculados usando o conjunto de funções de base 6-31G(d) para diferentes níveis de aproximação.	77
Tabela A3. Componente longitudinal da segunda hiperpolarizabilidade linear (em a.u.) para oligômeros de PBT calculados usando o conjunto de funções de base 6-31G(d) para diferentes níveis de aproximação.	78
Tabela B1. Resultados MP2/6-31G(d) para alguns parâmetros geométricos selecionados (comprimentos e ângulos de ligações em Å e o, respectivamente) dos isômeros E das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes.	80
Tabela B2. Resultados MP2/6-31G(d) para alguns parâmetros geométricos selecionados (comprimentos e ângulos de ligações em Å e o, respectivamente) dos isômeros Z das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes.	81
Tabela C1. Resultados MP2 para a razão $ \beta_{\text{vec}} /\beta_{\text{tot}}$ para os isômeros Z das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.	84
Tabela C2. Resultados MP2 para a razão $ \beta_{\text{vec}} /\beta_{\text{tot}}$ para os isômeros E das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.	84

Tabela C3. Resultados MP2 para a primeira hiperpolarizabilidade β_{vec} para os isômeros Z das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.....	85
Tabela C4. Resultados MP2 para a primeira hiperpolarizabilidade β_{vec} para os isômeros E das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.....	85
Tabela C5. Resultados MP2 para a primeira hiperpolarizabilidade total β_{tot} para os isômeros Z das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.....	85
Tabela C6. Resultados MP2 para a primeira hiperpolarizabilidade total β_{tot} para os isômeros E das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.....	86
Tabela C7. Resultados MP2 para o momento de dipolo μ para os isômeros Z das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.....	86
Tabela C8. Resultados MP2 para o momento de dipolo μ para os isômeros E das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.....	86
Tabela C9. Resultados MP2 para a polarizabilidade linear média $\langle\alpha\rangle$ para os isômeros Z das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.....	87
Tabela C10. Resultados MP2 para a polarizabilidade linear média $\langle\alpha\rangle$ para os isômeros E das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.....	87
Tabela C11. Resultados MP2 o gap de energia HOMO-LUMO para os isômeros Z das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p. .	87
Tabela C12. Resultados MP2 o gap de energia HOMO-LUMO para os isômeros E das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p. .	88

Sumário

Introdução	1
Capítulo 1: Otimização fisicamente inspirada de funcionais com correção de longo alcance em oligômeros de polibutatrieno	5
1.1 Caracterização do Problema	5
1.2 Fundamentação Teórica.....	8
1.2.1 Teoria do Funcional da Densidade.....	9
1.2.2 Os teoremas de Hohenberg-Kohn	9
1.2.3 Método de Kohn-Sham	11
1.2.4 Equações de Kohn-Sham	14
1.2.5 Aproximações para o funcional de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$	16
1.3 Metodologia.....	23
1.4 Resultados e Discussões	27
Conclusões e Perspectivas.....	39
Capítulo 2: Efeitos de Solventes nas Propriedades Óticas Não-Lineares em Derivados de Azo-enaminonas	42
2.1 Caracterização do Problema	42
2.2 Fundamentação Teórica.....	46
2.2.1 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger.....	46
2.2.2 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset.....	48
2.2.3 Propriedades Elétricas	49
2.2.4 Método do Campo Finito	51
2.3 Metodologia.....	52
2.4 Resultados e Discussões	55
2.4.1 Geometria Molecular	55
2.4.2 Cargas e Momento de Dipolo	58
2.4.3 Orbitais de Fronteira e Gap HOMO-LUMO	62
2.4.4 (Hiper) Polarizabilidade	65
Conclusões e Perspectivas	70
Referências Bibliográficas	71
Apêndice A	77
Resultados para PBT utilizando como funções de base o conjunto 6-31G(d)	77
Apêndice B.....	80
Parâmetros geométricos das azo-enaminonas.....	80

Apêndice C.....	84
Propriedades Elétricas das azo-enaminonas	84
Apêndice D	89
Apresentações de Trabalhos em congressos e palestras	89
Apêndice E.....	90
Artigos Diversos Publicados no Período de Doutorado.....	90
Apêndice F	91
Disciplinas Cursadas.....	91
Apêndice G	92
Artigo Principal	92

Introdução

O primeiro protótipo operacional de um laser, desenvolvido por Maiman em 1960 utilizando luz de alta intensidade no rubi levou a criação de um novo campo de estudo dentro da física, em um primeiro momento, e posteriormente na química.¹ Este campo, conhecido como ótica não-linear (ONL), lida com as propriedades óticas da matéria sob um regime de altas intensidades de luz. Materiais orgânicos com propriedades ONL logo se mostraram como uma classe interessante para aplicações optoeletrônicas o que fomentou as pesquisas em engenharia molecular para o desenvolvimento de materiais com propriedades específicas tanto químicas quanto mecânicas que permitissem sua manufatura com baixo custo. Nesse sentido, nos anos 1970 houve um esforço considerável na investigação de efeitos não-lineares nas propriedades óticas de moléculas orgânicas com ausência de centro de simetria.² Digno de nota, são as moléculas com altos momentos de dipolo elétrico onde a polarização em uma determinada direção dentro da arquitetura molecular é facilitada em relação a direção oposta. Oudar e Chemla foram os pioneiros na proposição de uma modelo que relacionasse respostas não-lineares com a estrutura eletrônica das moléculas com potencial aplicação em ONL.³ O modelo baseado em dois níveis eletrônicos, sendo um deles o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO), permitiu a racionalização e direcionamento na síntese de novos compostos ONL, dedicando-se principalmente à primeira hiperpolarizabilidade, ou seja, polarização de segunda ordem. Uma característica, dentre várias outras, mostrou-se fundamental na busca por novos materiais com aplicações ONL: a estrutura básica deveria ser formada por cadeias altamente insaturadas, ou melhor, formado por um sistema conjugado de elétrons- π . Além disso, outras características auxiliam na modulação da propriedade ONL de interesse (veja **Figura 1**): o tamanho da cadeia π -conjugada, a inserção de grupos com tendência a retirar e injetar densidade eletrônica na cadeia e também o ambiente químico em que a molécula de interesse está inserida (solvente, ambiente cristalino, etc).² Esse tipo de estrutura básica ficou conhecido como sistemas *push-pull* (tradução livre inserção-remoção de densidade eletrônica), que pode ser representado pictoriamente como na **Figura 1**.

A química computacional adquire papel protagonista nos estudos de novos compostos ONL devido à sua capacidade de auxiliar na predição da estrutura e condições ótimas para real aplicação. A via computacional da química confere um caráter racional, guiado por cálculos acurados, na determinação das propriedades ONL destes compostos orgânicos conjugados. Muitas técnicas computacionais têm sido utilizadas neste sentido, até pouco tempo,

dominantemente baseados em métodos de função de onda. Dentro destes métodos, a receita para melhoria na descrição das propriedades ONL está bem estabelecida: incluindo mais determinantes de Slater bem melhor será a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica que mostra-se fundamental.⁴ O grande entrave surge quando se constata que o tamanho relativo dos compostos que sejam realmente atrativos no campo da ONL não permite o tratamento multiconfiguracional da função de onda que melhor descreva suas propriedades, ou seja, há uma limitação computacional na utilização destes métodos.⁵

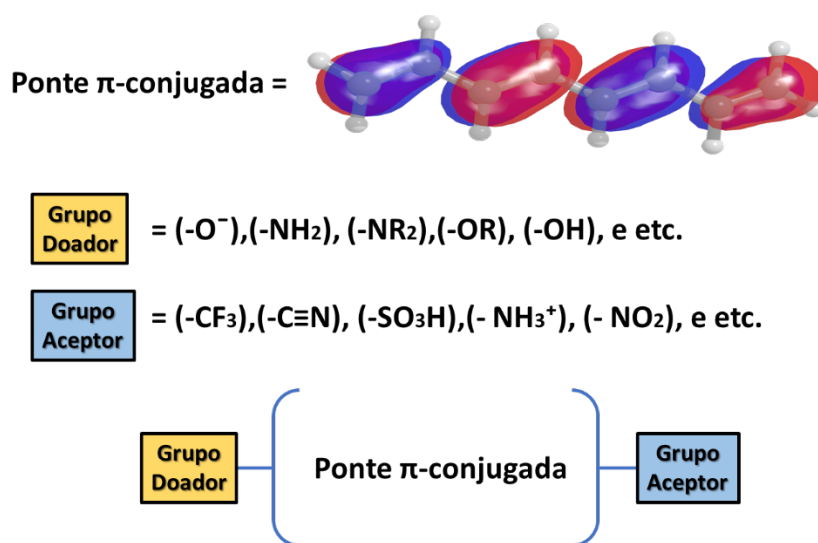


Figura 1. Estrutura básica para a construção de moléculas orgânicas com respostas óticas não-lineares. A presença do elemento de simetria i , não apresentam respostas de segunda ordem, porém podem ter altos valores na segunda hiperpolarizabilidade.

Nas últimas décadas, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tem permeado cada vez mais os estudos teóricos acerca das propriedades ONL estáticas e dinâmicas (dependente da frequência), por incluir naturalmente a correlação eletrônica ausente na teoria de Hartree-Fock (HF) com custo computacional comparável.⁵ Entretanto, o sucesso desta abordagem está intimamente ligado à escolha dos funcionais de troca e correlação inserido nas equações da DFT. Estas escolhas frequentemente levam a resultados desconcertantes quando o objetivo é determinar propriedades de resposta como espectro de excitação eletrônica, momento de dipolo elétrico, polarizabilidade e hiperpolarizabilidades. Champagne *et al.*(2000) demonstraram que estas propriedades em longas cadeias de polímeros divergem quando utilizando os métodos de perturbação-acoplada de Kohn-Sham (CPKS) e campo finito (FF), quando funcionais convencionais são utilizados.⁶ Uma alternativa encontrada para remediar estas divergências foi muito bem discutida por Kamiya *et al.*(2005) que utilizou uma versão dos funcionais com correções nas interações de longo-alcance (funcionais LRC).⁷ Os autores demonstraram que estes funcionais corrigidos levavam a uma maior concordância com o método CCSD quando a

cadeia de compostos *push-pull* aumentava. A principal conclusão é que a ausência de uma boa descrição das interações de longo-alcance era a principal responsável pelas divergências encontradas em longas moléculas orgânicas. No momento certo será detalhado como esta correção de longo-alcance é implementada, mas o detalhe importante é a separação do operador de Coulomb em uma porção de curto-alcance e outra de longo-alcance. Esta separação se dá utilizando a função erro padrão mediado por um parâmetro de separação ω que é determinado parametrizando propriedades como, por exemplo, energias de atomização de um conjunto teste de moléculas.⁸

Evidências sobre a não-universalidade do parâmetro de separação discutido acima têm sido reportados na literatura.⁹⁻¹² Esta peculiaridade dos funcionais com correção de longo-alcance abre uma lacuna para o desenvolvimento de métodos que sejam capazes de otimizar a aplicabilidade de um determinado funcional nem que seja para uma classe específica de propriedades como as (hiper)polarizabilidades de moléculas ONL. Indo além, não apenas otimizar o funcional, mas também se deseja que a metodologia empregada esteja alicerçada em uma abordagem fisicamente inspirada. Existem na química alguns princípios que parecem reger a estabilidade ou inversamente a reatividade de qualquer estrutura molecular e podemos destacar o princípio da máxima dureza proposto por Pearson¹³ e o princípio da mínima polarizabilidade,¹⁴ que são tidas como propriedades inversas. Com o intuito de desenvolver uma metodologia fisicamente inspirada para melhoria na performance de funcionais com correção de longo-alcance, estes princípios físicos motivaram o estudo desenvolvido durante o período de doutoramento do autor. Nesta tese, foi empregada uma estratégia que, em poucas palavras, está baseada na modificação do parâmetro de separação dos funcionais LC de modo que os dois princípios acima citados sejam obedecidos. Como estudo de caso, oligômeros de polibutatrienos (PBT) foram escolhidos para aplicação da metodologia, pois são estruturas químicas bastante discutidas na literatura (ver Cap. 1).¹⁵⁻¹⁷

Anteriormente foi mencionado que o ambiente químico em que a estrutura ONL de interesse está contida pode modificar sensivelmente a polarização da densidade eletrônica. Com isto em mente, desenvolveu-se um estudo mais aplicado sobre o efeito de solventes sobre as propriedades ONL em uma família de estruturas que estavam muito bem caracterizados tanto teórico quanto experimentalmente que são os isômeros de azo-enaminonas.^{4,18-22} Este estudo foi realizado em paralelo à proposição de novas metodologias para otimização de funcionais LC utilizando métodos contínuos para o tratamento dos solventes. Esta estratégia foi adotada

para gerar um banco de resultados que possam ser comparados com métodos explícitos de solvatação.

Capítulo 1: Otimização fisicamente inspirada de funcionais com correção de longo alcance em oligômeros de polibutatrieno

1.1 Caracterização do Problema

A contribuição de Walter Kohn e Lu Jeu Sham²³ para a DFT através da aproximação orbital foi um passo decisivo para o sucesso desta teoria para utilização no dia-a-dia por químicos e físicos. Embora ela tenha se desenvolvido para aplicações em sistemas moleculares no estado fundamental, o estudo de propriedades que envolvem estados excitados e processos dinâmicos como espectroscopia, fotoquímica, lasers intensos e moléculas com aplicações em dispositivos eletrônicos tem se tornado uma necessidade cada vez maior. A vertente da DFT dependente do tempo (TD-DFT) têm obtido sucesso ao atender estas necessidades em estudos atuais. Apesar de todo sucesso, as aproximações DFT usuais (*Generalized Gradient Approximations-GGA*, *Local Spin Density Approximations-LSDA*, etc) produzem resultados qualitativamente ruins especialmente devido ao problema da espúria auto-interação de cada elétron do sistema.^{24,25} Uma alternativa proposta para corrigir o problema da auto-interação é a utilização de funcionais híbridos com um parâmetro de separação, onde para distâncias maiores entre os elétrons o funcional de troca é descrito completamente por um termo análogo à integral de troca na teoria HF. Esta proposta tem sido aplicada com sucesso na remediação da auto-interação.²⁶ Dentre as propriedades que mais carecem de uma boa descrição utilizando funcionais convencionais DFT, estão as polarizabilidades de moléculas orgânicas π -conjugadas de interesse em ONL.¹² Propriedades como as (hiper)polarizabilidades são altamente sensíveis aos efeitos de correlação eletrônica e uma descrição exata da interação de troca em compostos com transferência de carga (sistemas π -estendidos) são fundamentais. Neste sentido, a melhor alternativa para levar em conta estes efeitos seria utilizar métodos pós-HF robustos como *coupled-cluster*, porém tornam-se proibitivos quando o interesse está em sistemas de porte médio. As aproximações da DFT mais tradicionais, como funcionais híbridos e GGAs, podem ser utilizadas nos cálculos de (hiper)polarizabilidades por tratarem, pelo menos aproximadamente, a correlação eletrônica. Todavia, como mencionado anteriormente, os métodos DFT usuais apresentam um comportamento assintótico espúrio no potencial de troca, geralmente superestimando demasiadamente as hiperpolarizabilidades.²⁷ Os funcionais com correção de longo alcance (LC)-DFT se apresentam como uma possibilidade viável de restaurar o comportamento assintótico correto do potencial de troca e evita a inclusão de 100% de troca HF cujos resultados

são frequentemente insatisfatórios.¹² Nestes funcionais a energia de troca é escrita como duas contribuições dependendo da distância intereletrônica, $E_x^{LC-DFT} = E_x^{SR-DFT}(\omega) + E_x^{LR-HF}(\omega)$, em que ω é um parâmetro que define o alcance de cada termo. Desta forma, a quantidade de troca exata HF incluída no segundo termo aumenta para distâncias intereletrônicas maiores, corrigindo o comportamento assintótico desejado. Entretanto, nem sempre os funcionais LC-DFT melhoram os funcionais híbridos e GGA, indicando que o valor adequado para o parâmetro de separação ω tenha um valor particular para cada sistema.^{12,28} De acordo com Garza *et al.*(2015), para valores de ω próximos de zero para um determinado sistema de modo que seja muito diferente do valor parametrizado, deve-se esperar que um funcional GGA seja mais adequado do que seu respectivo LC-GGA.¹² Stein *et al.*(2009). propuseram uma metodologia para otimizar o parâmetro ω , forçando com que a molécula de interesse e seu respectivo ânion obedeçam ao teorema de Koopmans.²⁹ Veremos mais adiante que estes esquemas que se baseiam na diferença de energia entre o orbital HOMO e LUMO (denominados de *gap-tunning schemes*) não são adequados em qualquer molécula orgânica π -conjugada e que novas metodologias podem preencher as lacunas.

Uma classe interessante de moléculas orgânicas com elevadas propriedades ONL são as cadeias esteroregulares de polibutatrieno (PBT). Parpète e Champagne avaliaram os efeitos da inclusão dos efeitos de correlação eletrônica no BLA (*Bond Length Alternation*) de oligômeros de PBT. Através de cálculos no nível MP2/6-311G*, os autores observaram que a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica modifica o padrão do BLA e permite discernir a classificação dos polidiacetilenos entre acetilênicos ou butatriênicos. Posteriormente, Kirtman *et al.*(2008) investigaram a performance do funcional com correção de longo alcance LC-BLYP na predição das (hiper)polarizabilidades de oligômeros de PBT comparando com os resultados obtidos via perturbação-acoplada de Hartree-Fock (CPHF) em relação ao método de referência CCSD(T)/6-31G*.³⁰ Os autores observaram que a polarizabilidade linear obtidas no nível LC-BLYP/6-31G* superestima os valores de referência, e a discrepância aumenta para cadeias maiores. Um ponto essencial destes resultados é que embora o esquema de correção LC reduza os valores da polarizabilidade em relação aos funcionais sem LC, mas não elimina os resultados exagerados em relação ao CCSD(T). Para a segunda hiperpolarizabilidade as discrepâncias são ainda maiores. Os autores concluem, já abrindo caminho para novas propostas de otimização do parâmetro de separação ω , especulando sobre uma possível variação deste parâmetro na tentativa de melhorar os resultados. Após algum tempo, 2014, Nénon *et al.*(2014) realizaram o mesmo estudo, mas desta vez buscando uma melhoria do funcional LC-BLYP utilizando os

esquemas de *gap tuning* discutido no parágrafo anterior. As conclusões não foram animadoras, pois, os autores afirmam que a otimização do funcional LC não trouxe nenhuma vantagem ao valor parametrizado considerado padrão. Para a segunda hiperpolarizabilidade todos os métodos apresentam resultados ruins frente ao CCSD(T)/6-31+G(d). Este é um exemplo claro de que um esquema de otimização como *gap tuning* não será garantia de melhorias das (hiper)polarizabilidades. Mais recentemente, Oviedo *et al.* reacenderam a discussão sobre a performance de funcionais LC em oligômeros de PBT, otimizando novamente com o mesmo esquema porém, desta vez, incluindo efeitos de quebra de simetria de spin.¹⁷ Os autores realizaram uma investigação detalhada onde a função de onda restrita apresentava instabilidade em relação à solução irrestrita (camada aberta), e verificaram que o estado eletrônico de menor energia não é um singlete de camada fechada. Além disso, os autores catalogaram resultados CCSD(T)/6-31+G(d) para oligômeros maiores (5 e 6 unidades monoméricas). Os resultados com quebra de simetria diminuíram a discordância com o CCSD(T), somente para o LC-BLYP sem otimização do funcional. Este resumo histórico sobre as propriedades ONL do PBT indica que outros esquemas devem ser utilizados para que funcionais DFT possam ser utilizados com confiabilidade na determinação das (hiper)polarizabilidades em moléculas orgânicas.

A proposta desta tese de doutorado é propor novas metodologias fisicamente inspiradas para a otimização dos funcionais LC-DFT. As motivações físicas foram baseadas em princípios fundamentais dos sistemas atômicos e moleculares: princípio da máxima dureza (MHP – *Maximum Hardness Principle*) e princípio da mínima polarizabilidade (MPP – *Minimum Polarizability Principle*). O princípio da máxima dureza afirma que sistemas moleculares em equilíbrio tendem para um estado de máxima dureza (η).¹³ O princípio da mínima polarizabilidade garante que a evolução natural de qualquer sistema é em direção à minimização da polarizabilidade (α).¹⁴ Este trabalho se propõe encontrar um valor do parâmetro de separação ω tal que a dureza seja maximizada. Alternativamente, busca-se um valor para o parâmetro de separação ω tal que a polarizabilidade seja a menor possível. Utilizando estes procedimentos serão calculados a componente longitudinal da polarizabilidade linear e da segunda hiperpolarizabilidade de oligômeros de PBT com unidades monoméricas indo de 2 à 6 repetições. Os resultados obtidos serão comparados com todos os resultados até aqui catalogados nas referências [^{16,17}].

Esta primeira parte da tese está organizada da seguinte maneira: na sessão 1.2 será apresentado um breve resumo dos principais aspectos teóricos envolvidos no desenvolvimento do projeto de doutorado. A sessão 1.3 está reservada para maiores detalhes acerca da

metodologia empregada. Já na sessão 1.4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos para a polarizabilidade linear e segunda hiperpolarizabilidade dos oligômeros de PBT e então serão apresentadas as principais conclusões sobre os resultados obtidos nos dois últimos anos do período de doutoramento e os planos e perspectivas para ampliar o presente estudo. No apêndice A são apresentados os resultados obtidos utilizando o conjunto de funções de base 6-31G(d).

1.2 Fundamentação Teórica

A função de onda eletrônica de uma molécula com N elétrons e M núcleos depende de 3N coordenadas espaciais e N coordenadas de spin. O operador hamiltoniano eletrônico de uma molécula poliatômica dentro da aproximação de Born-Oppenheimer em unidades atômicas,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1)$$

contém somente termos espaciais monoelétrônicos e bielettrônicos, a energia molecular pode ser escrita em termos de integrais envolvendo apenas seis coordenadas espaciais. Em certo sentido, a função de onda polieletrônica contém mais informação do que é necessário e há ausência de significado físico direto. Esta lacuna impulsionou a procura por funções que envolvam menos variáveis que a função de onda e que possam ser usadas para calcular a energia e outras propriedades. As autofunções do operador hamiltoniano $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)$ não são observáveis físicas, isto é, não podem ser medidas experimentalmente. O quadrado da função de onda, por sua vez, é associado com a probabilidade, em que os 1, 2, ..., N elétrons sejam encontrados simultaneamente nos elementos de volume $d\vec{x}_1, d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N$:

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)|^2 d\vec{x}_1, d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N. \quad (2)$$

Como consequência, a integral da Eq. (2) sobre todo o espaço das variáveis deve ser igual à unidade, ou seja, a probabilidade de encontrar os N elétrons em algum lugar no espaço deve ser 100%, ou seja:

$$\int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)|^2 d\vec{x}_1, d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N = 1, \quad (3)$$

e assim dizemos que a função de onda está normalizada.

1.2.1 Teoria do Funcional da Densidade

A interpretação probabilística da função de onda, Eqs. (2) e (3), é a ferramenta essencial por trás da DFT, a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)|^2 d\vec{x}_1, d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N = N. \quad (4)$$

$\rho(\vec{r})$ é uma quantidade positiva que depende de três coordenadas espaciais com as seguintes propriedades: $\rho(r \rightarrow \infty) = 0$ e $\int \rho(r) dr = N$. Ao contrário da função de onda $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)$, $\rho(\vec{r})$ pode ser determinada experimentalmente, por exemplo, através de difração de raios-X. As primeiras tentativas de substituição da função de onda pela densidade eletrônica para obtenção das propriedades atômicas e moleculares se deram nos trabalhos pioneiro de Thomas³¹ e Fermi³² em 1927. Para estudar sistemas cristalinos, Thomas assumiu que um gás uniforme de elétrons pudesse ser a solução da equação de Schrödinger baseada em $\rho(\vec{r})$. Adicionalmente, assumiu que o potencial externo (potencial de interação elétron-núcleo) depende somente da distância dos núcleos e é portanto, determinado pela carga nuclear e densidade eletrônica.³³ No modelo de Thomas-Fermi, a energia cinética dos elétrons é formulada como um funcional da densidade dado por:

$$T^{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (5)$$

Este funcional para a energia cinética foi a primeira aproximação da densidade local LDA (*Local Density Approximation*). Enrico Fermi, de maneira independente, encontrou o mesmo funcional para a energia cinética e constituiu o chamado modelo de Thomas-Fermi.³³ O modelo de Thomas-Fermi não obteve sucesso, nem sequer qualitativamente, em cálculos de estrutura eletrônica e como consequência, este método ficou esquecido até meados dos anos 1960.

1.2.2 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

Em 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn provaram que para moléculas cujo estado fundamental é não-degenerado, a energia molecular do estado fundamental, sua função de onda e todas as demais propriedades eletrônicas são unicamente determinadas pela densidade de probabilidade eletrônica no estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$.³⁴ Isto implica que a energia eletrônica no estado fundamental E_0 é funcional de ρ_0 , $E_0[\rho_0]$ e a DFT busca determinar E_0 e

outras propriedades moleculares a partir da densidade eletrônica no estado fundamental.³⁵ No trabalho publicado em 1964, Hohenberg e Kohn apresentam dois teoremas que constituem as bases da DFT. O primeiro teorema diz que para sistemas em que o estado fundamental não é degenerado: "... $v(\vec{r})$ (representa o potencial externo que dentro da DFT é o potencial de interação elétron-núcleo) é um funcional único de $\rho(\vec{r})$ (Hohenberg e Kohn usaram a notação $n(\vec{r})$ para representar a densidade eletrônica), a menos de uma constante aditiva trivial." Nesta terminologia o hamiltoniano eletrônico é

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N v(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (6)$$

em que $v(r_i) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$ é denominado de potencial externo, uma vez que é produzido por cargas externas ao sistema de elétrons. Em outras palavras, o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (HK) é um teorema de existência que nos diz que potenciais externos diferentes não podem produzir a mesma densidade eletrônica no estado fundamental.

O hamiltoniano eletrônico (6) é a soma dos termos energia cinética dos elétrons, atrações elétron-núcleo e repulsão eletrônica. Tomando a média de (1) para o estado fundamental, nós teremos $E = \bar{T} + \bar{V}_{Ne} + \bar{V}_{ee}$, onde as barras indicam valores médios. Cada termo médio é determinado pela função de onda no estado fundamental ψ_0 , que por sua vez, é determinada por $\rho_0(\vec{r})$:

$$E_0 = E[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0], \quad (7)$$

em que $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$ é o valor esperado do operador $\hat{V}_{Ne} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i)$, dado por:

$$\bar{V}_{Ne}[\rho_0] = \langle \psi_0 | \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) | \psi_0 \rangle = \int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (8)$$

Como $v(\vec{r})$ é o potencial elétron-núcleo, o funcional $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$ é conhecido, mas $\bar{T}[\rho_0]$ e $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ são incógnitas. Até aqui temos:

$$E_0 = E[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0], \quad (9)$$

de forma que definindo o funcional $F[\rho_0]$ como $F[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$, que é independente do potencial externo, teremos:

$$E_0 = E[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho_0]. \quad (10)$$

O funcional $F[\rho_0]$ é universal e independe do número de partículas, mas é desconhecido e, portanto, não é possível determinar a energia do estado fundamental E_0 . Para tratar de maneira prática o funcional dado pela Eq. (10) Hohenberg e Kohn provaram um segundo teorema, mostrando que qualquer função que busque representar a densidade eletrônica do estado fundamental (digamos uma densidade tentativa $\rho_{tent}(\vec{r})$) obedece ao princípio variacional $E_0 = E[\rho_0] \geq E[\rho_{tent}]$, desde que esta densidade tentativa satisfaça a condição $\int \rho_{tent}(\vec{r})d\vec{r} = N$ e $\rho_{tent}(\vec{r}) \geq 0$. Isto implica que a verdadeira densidade eletrônica no estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ minimiza o funcional energia $E[\rho_{trial}]$. Como a densidade eletrônica pode ser usada em uma equação variacional para determinar a energia sem recorrer à função de onda? A resposta para esta pergunta pode ser considerada como o “santo graal” para a química e áreas afins.

1.2.3 Método de Kohn-Sham

Se a densidade eletrônica no estado fundamental for conhecida podemos determinar qualquer propriedade molecular a partir de ρ_0 , sem precisar determinar a função de onda do sistema da maneira tradicional (primeiro obtém-se ψ_0 e então encontra-se ρ_0 por integração), como foi demonstrado pelo teorema de Hohenberg-Kohn. Em 1965, Walter Kohn e Lu Jeu Sham desenvolveram um método (método KS) para determinar a densidade eletrônica ρ_0 para calcular o funcional energia dada pela Eq. (10).²³ Kohn e Sham consideraram um sistema de referência fictício (denotado por s) formado por N elétrons não-interagentes com a mesma quantidade de elétrons da molécula em estudo. Neste modelo, cada elétron sente o mesmo potencial externo $v_s(\vec{r}_i)$ e que este potencial externo fictício faz com que a densidade eletrônica fictícia seja igual à densidade eletrônica real do sistema de elétrons interagentes, $\rho_s(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$. Como os elétrons não interagem uns com os outros, o hamiltoniano fictício deste modelo será o somatório de hamiltonianos monoelétrônicos (o hamiltoniano é separável), dado por:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s(\vec{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{KS}. \quad (11)$$

em que $\hat{h}_i^{KS} \equiv -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s(\vec{r}_i)$ é o hamiltoniano de Kohn-Sham para o i -ésimo elétron. Como o sistema de referência é formado por partículas não-interagentes haverá uma função de onda

escrita como um determinante de Slater (função de onda exata para um sistema eletrônico não-interagente) para o estado fundamental do sistema de referência,

$$\psi_{s,0} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det|u_1 u_2 \dots u_N|, \quad (12)$$

contendo o produto antissimetrizado dos spin-orbitais de Kohn-Sham de menor energia $u_i^{KS} = \phi_i(\vec{r}_i)\sigma_i$, onde a parte espacial $\phi_i(\vec{r}_i)$ de cada spin-orbital é autofunção do operador monoelétrônico de Kohn-Sham \hat{h}_i^{KS} com autovalores ε_i^{KS} .³⁶

$$\hat{h}_i^{KS} \phi_i = \varepsilon_i^{KS} \phi_i. \quad (13)$$

Kohn e Sham reescreveram a equação de Hohenberg-Kohn (10) separando o funcional universal $F[\rho]$ em uma parte quântica e outra clássica. Para este fim, primeiramente define-se a diferença entre a energia cinética média do sistema no estado fundamental e do sistema de referência $\Delta\bar{T}$ como:

$$\Delta\bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho], \quad (14)$$

sendo omitidos os subscritos nas densidades eletrônicas. Segundo, define-se a diferença entre a repulsão eletrônica média do sistema no estado fundamental e do sistema de referência $\Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$ como:

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (15)$$

em que r_{12} é a distância entre os elétrons (em módulo) nos pontos x_1, y_1, z_1 e x_2, y_2, z_2 (1 e 2 são obviamente índices mudos). O segundo termo da Eq. (15) é a representação clássica para a interação Coulombiana entre as densidades eletrônicas. O fator 1/2 surge para evitar a sobrecontagem das interações. Com estas modificações a Eq. (10) pode ser reescrita na forma

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho]. \quad (16)$$

Os funcionais $\Delta\bar{T}[\rho]$ e $\Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$ são, a priori, desconhecidos e são definidos como funcional energia de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$:

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho], \quad (17)$$

obtém-se então,

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho]. \quad (18)$$

Na Eq. (18) os três primeiros termos são relativamente simples de avaliar a partir da densidade eletrônica e constituem as maiores contribuições para a energia no estado fundamental. O quarto termo, o funcional de troca-correlação é mais complicado de se determinar e representa as correções para a energia exata. Encontrar uma aproximação adequada para $E_{xc}[\rho]$ é a etapa fundamental para cálculos acurados do método KS-DFT. É importante salientar que até este ponto, a DFT é uma teoria exata que leva a equações com complicações na sua resolução, ao passo que o método de HF é uma teoria aproximada que levam às equações que podem ser resolvidas com exatidão.

Para determinar cada termo da Eq. (18) é preciso encontrar a densidade eletrônica no estado fundamental sabendo que a densidade eletrônica do sistema fictício é a mesma do estado fundamental $\rho_s(\vec{r}) = \rho_0$. A densidade eletrônica de um sistema de N partículas cuja função de onda é um determinante de Slater é dado neste caso por $\rho_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2$. Usando o potencial externo definido na Eq. (5) temos que

$$\int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} = - \sum_{A=1}^M Z_A \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{1A}} d\vec{r}_1, \quad (19)$$

a qual pode ser facilmente determinada se $\rho(\vec{r})$ for conhecido. O termo $\bar{T}_s[\rho]$ na Eq. (18) é a energia cinética média dos elétrons não-interagentes análogo à energia cinética na teoria mono-determinantal HF:

$$\bar{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2} \langle \psi_s | \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 | \psi_s \rangle. \quad (20)$$

Segundo as regras de Slater-Condon,³⁵ se os determinantes não diferem em nenhum spin-orbital, então o elemento de matriz será:

$$\bar{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(1) | \nabla_i^2 | \phi_i(1) \rangle. \quad (21)$$

Portanto, a Eq. (18) assume a forma,

$$\begin{aligned}
E[\rho] = & - \sum_{A=1}^M Z_A \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{1A}} d\vec{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(1) | \nabla_i^2 | \phi_i(1) \rangle \\
& + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d(\vec{r}_1)d(\vec{r}_2) + E_{xc}[\rho].
\end{aligned} \tag{22}$$

A característica mais significativa do método KS é a aproximação de elétrons independentes para a energia cinética, similar ao método de HF, ao invés de usar a energia cinética como um funcional da densidade eletrônica como no método de Thomas-Fermi. Esta mudança superou os problemas do método de Thomas-Fermi e impulsionou o crescimento e interesse em cálculos DFT por parte da comunidade química.³³

1.2.4 Equações de Kohn-Sham

Para encontrar uma maneira de se determinar a energia cinética, Kohn e Sham perceberam que, como não é possível determinar a energia cinética explicitamente através de um funcional, pode-se então buscar uma forma de se computar o máximo possível da energia cinética exata. Eles sugeriram a Eq. (21) para se obter a energia cinética exata do sistema de referência com a mesma densidade do sistema real. Obviamente, $\bar{T}_s[\rho] \neq \bar{T}[\rho]$ mesmo que a densidade eletrônica seja a mesma, pois no sistema real os movimentos eletrônicos são fortemente correlacionados. A diferença entre os modelos fica embutido no funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ definido na Eq. (17), ou seja, $E_{xc}[\rho]$ é um funcional que carrega todas as informações quanto-mecânicas desconhecidas.³⁷

Determinar $E[\rho]$, na Eq. (22), a partir da densidade eletrônica ρ , é possível se encontrarmos os orbitais KS ϕ_i e determinarmos quem é o funcional $E_{xc}[\rho]$. Ou seja, é preciso primeiramente encontrar uma representação adequada da densidade eletrônica ρ uma vez que sua forma funcional exata é desconhecida. Para encontrar a melhor estimativa para a energia no estado fundamental (21) é necessário variar a densidade eletrônica de modo que a energia seja mínima para a densidade tentativa utilizada, isto é, precisamos aplicar o método variacional à Eq. (21). De maneira alternativa, podemos variar os orbitais KS, que por sua vez irão determinar ρ . Contudo, o funcional energia está sujeita à restrição de que os orbitais KS permaneçam ortonormais durante a minimização,

$$\int \phi_i^*(1)\phi_i(1)d\vec{r}_1 = \delta_{ij} = 1, \quad (23)$$

em que δ_{ij} é a delta de Kronecker. Para minimizar simultaneamente o funcional que depende dos N orbitais e seu vínculo utiliza-se o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange. A condição de extremo exige que

$$\delta \left(E[\rho] - \varepsilon_i \int |\phi_i|^2 d\vec{r}_1 \right) = \frac{\delta E}{\delta \phi_i^*} - \varepsilon_i \frac{\delta}{\delta \phi_i^*} \int |\phi_i|^2 d\vec{r}_1 = 0 \quad (24)$$

sendo ε_i o multiplicador indeterminado de Lagrange que representa o potencial químico do sistema (Teorema de Janak)³⁸. O funcional energia da Eq. (22) pode ser escrito completamente em termos dos orbitais:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= - \sum_{A=1}^M Z_A \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{1A}} d\vec{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(1) | \nabla_1^2 | \phi_i(1) \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d(\vec{r}_1)d(\vec{r}_2) + E_{xc}[\rho] \\ &= - \sum_{i=1}^N \int \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\phi_i(1)|^2 d\vec{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(1) | \nabla_1^2 | \phi_i(1) \rangle + \\ &\quad \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \int |\phi_i(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho], \end{aligned} \quad (25)$$

de forma que o único termo que não possui uma forma explícita é o funcional $E_{xc}[\rho]$. Os orbitais KS que minimizam a Eq. (23) para o estado fundamental satisfazem a equação abaixo³⁶

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}(1) \right] \phi_i(1) = \varepsilon_i^{KS} \phi_i(1), \quad (26)$$

em que $v_{xc}(\vec{r})$ é o potencial de troca-correlação dado por:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (27)$$

Comparando com a Eq. (11) e (13), vemos que:

$$\hat{h}_i^{KS}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v_s(1) \quad (28)$$

$$v_s(1) = - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}(1).$$

O operador de Kohn-Sham \hat{h}_i^{KS} é o mesmo que o operador de Fock nas equações de HF exceto o operador de troca que é substituído por $v_{xc}(\vec{r})$ nas equações de Kohn-Sham. Contudo, o operador v_s depende da densidade e assim como nas equações de HF, as equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas de maneira autoconsistente.³⁹

1.2.5 Aproximações para o funcional de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$

O potencial de troca-correlação $v_{xc}(\vec{r})$ que advém da energia de troca-correlação E_{xc} contém todas as correções para o funcional energia do sistema fictício não-interagente. Porém, não se conhece ainda uma receita para se determinar E_{xc} explicitamente. Caso E_{xc} fosse conhecido o método de Kohn-Sham levaria à energia exata. Por este motivo, as pesquisas no campo da DFT estão alicerçadas na busca por melhores aproximações das quantidades v_{xc} e E_{xc} .⁴⁰ É neste ponto que a DFT deixa de ser exata e passa a gerar questionamentos se é ou não um método *ab initio* de cálculo de estrutura eletrônica.⁴¹

A energia de troca-correlação (XC) pode ser escrita em termos da densidade eletrônica total $\rho(\vec{r})$ (por volume) e densidade de energia XC $\epsilon_{xc}(\vec{r})$ (por elétron) da seguinte maneira:

$$E_{xc} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\vec{r}). \quad (29)$$

Diversas aproximações para $\epsilon_{xc}(\vec{r})$ foram desenvolvidas ao longo dos anos e geralmente são apresentadas por uma escada de aproximações, denominada de “escada de Jacó”¹ em função de alguns ingredientes de caráter local na posição \vec{r} .⁴² Os degraus da escada são definidos pelo número e tipo de ingredientes utilizadas, sendo que os degraus mais elevados são de maior complexidade (mais próximo do paraíso dentro da analogia bíblica):

Degrau 1: Aproximação da densidade de spin local (LSDA-*Local Spin Density Approximation*), que constitui-se em um funcional somente das densidades eletrônicas de spin $\rho_\alpha(\vec{r})$ e $\rho_\beta(\vec{r})$.⁴³

¹Analogia à escada mencionada na Bíblia (Gênesis 28, 11-19), que servia como o meio utilizado pelos anjos para subir e descer do céu.

Degrau 2: Aproximações do gradiente generalizado (GGA-*Generalized gradient Approximations*), as quais corrigem os funcionais LSDA introduzindo uma dependência adicional com o gradiente da densidade $\vec{\nabla}\rho$.

Degrau 3: Funcionais Meta-GGAs, corrigem os funcionais GGA com a densidade de energia cinética τ , e também algumas vezes o laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(\vec{r})$.

Degrau 4: Funcionais Hyper-GGAs utilizam um ingrediente totalmente não-local, a densidade de energia de troca exata (ex) $\epsilon_x^{ex}(\vec{r})$.

O custo computacional não aumenta muito do primeiro ao terceiro degrau, mas torna-se rapidamente elevado em degraus superiores. Hohenberg e Kohn mostraram que se ρ varia lentamente com a posição, então $E_{xc}[\rho]$ é dado por

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}(\rho)d\vec{r}, \quad (30)$$

em que $\epsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo de densidade ρ . Esta aproximação é denominada aproximação de densidade local (LDA).³⁵ A energia de troca e correlação pode ser escrita como a soma das contribuições de troca e correlação:

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho), \quad (31)$$

onde,

$$\epsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(\vec{r}))^{1/3}. \quad (32)$$

A equação (32) foi derivada por Bloch e Dirac, que encontraram uma mesma expressão obtida por Slater anos antes, por um fator de 2/3.⁴⁴ A energia de correlação foi calculada por Vosko, Wilk e Nusair e possui uma forma muito mais complicada e portanto, será aqui omitida.⁴⁵

Para moléculas de camada aberta e geometrias próxima da dissociação, a aproximação da densidade de spin local (LSDA) é mais precisa do que a LDA. Se por um lado na LDA os elétrons com spins opostos são emparelhados no mesmo orbital KS espacial, a LSDA permite que os elétrons sejam representados por diferentes orbitais espaciais KS $\phi_{i\alpha}$ e $\phi_{i\beta}$ de maneira análoga ao método UHF (*Unrestricted Hartree-Fock*).³⁵

O modelo por trás da LDA e LSDA é o modelo de gás de elétrons uniforme, que é apropriado para sistemas em que a densidade eletrônica varia lentamente com a posição. Para corrigir o efeito da variação da densidade eletrônica com a posição nos funcionais LDA e LSDA é incluído o gradiente de ρ nos funcionais E_{xc} e esta aproximação que é denominada de gradiente generalizado GGA (*Generalized-Gradient Approximation*). A maioria dos funcionais GGA são contraídos como uma correção adicionada ao funcional LSDA,⁴⁶

$$\varepsilon_{x/c}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_{x/c}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] + \Delta\varepsilon_{x/c} \left[\frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})} \right]. \quad (33)$$

Uma outra vertente no desenvolvimento de novos funcionais DFT são os derivados do Método de Conexão Adiabática. Nestes métodos, procura-se controlar a extensão das interações intereletrônica em sistemas multieletrônicos. Através do teorema de Hellmann-Feynman, a energia de troca e correlação pode ser calculada através da integral⁴⁶

$$E_{XC} = \int_0^1 \langle \Psi(\lambda) | V_{xc}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle d\lambda, \quad (34)$$

sendo que λ descreve a extensão da interação elétron-elétron, variando de zero (nenhuma interação) até a unidade (exato). A avaliação desta integral pode ser melhor visualizada por uma figura geométrica como proposto por Cramer,⁴⁶ cuja adaptação é ilustrada na **Figura 2**.

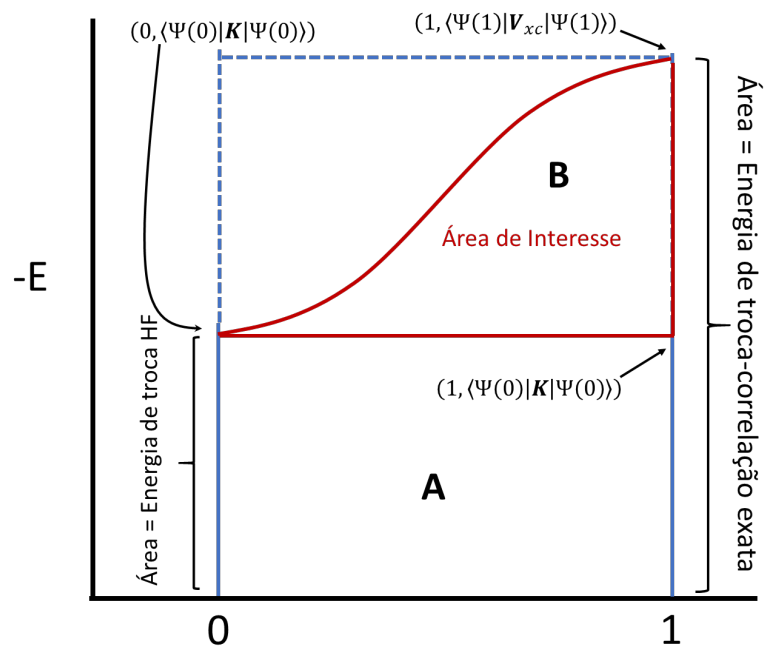


Figura 2. Adaptação do esquema geométrico para análise da integral na Eq. (34) extraído do livro texto de C. Cramer.⁴⁶

Na **Figura 2**, para contabilizar a energia de troca-correlação, E_{xc} , basta determinar a área embaixo da curva genérica representada, que é o valor esperado do operador V_{xc} . É possível avaliar a integral no ponto esquerdo em $\lambda = 0$, o limite não-interagente, pois o único componente de V_{xc} é parte da troca (operador de troca K) que surge da antissimetria da função de onda. Porém, um determinante de Slater formado por orbitais de KS é a solução exata para um sistema eletrônico não-interagente (fictício), logo o valor esperado da integral é a integral de troca para o sistema fictício, a qual pode ser computada exatamente como é feito em cálculos HF, sendo que aqui utiliza-se orbitais de KS. Trivialmente, observa-se que a área da região A é um retângulo de altura $E_x^{HF} = \langle \Psi(0) | K | \Psi(0) \rangle$ e largura 1. O restante da área sobre a curva é apenas uma fração z da área correspondente ao retângulo tracejado acima de A e o retângulo superior tem área $\langle \Psi(1) | V_{xc} | \Psi(1) \rangle - E_x^{HF}$. Em geral, considera-se z como um parâmetro empírico e o valor esperado no ponto direito $\lambda = 1$, o limite de interação máxima, é aproximado por algum funcional DFT $E_{xc}^{DFT} = \langle \Psi(1) | V_{xc} | \Psi(1) \rangle$. Portanto, a área total sob a curva pode ser escrita como

$$E_{xc} = E_x^{HF} + z(E_{xc}^{DFT} - E_x^{HF}). \quad (35)$$

Costuma-se utilizar uma mudança de variável $z = 1 - a$, transformando a Eq. (35) em

$$E_{xc} = (1 - a)E_{xc}^{DFT} + aE_x^{HF}. \quad (36)$$

Esta análise configura o método de conexão adiabática (*adiabatic connection method* - ACM). Posteriormente, a inclusão de mais parâmetros além do parâmetro de inclusão de energia HF foi levado adiante e foi a motivação de Stephens e colaboradores para desenvolver um funcional com três parâmetros:⁴⁷

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP}, \quad (37)$$

sendo que a , b e c foram otimizados com valores iguais a 0,20, 0,72 e 0,81, respectivamente. Por utilizar o funcional de troca de Becke (B) e correlação de Lee, Yang e Parr (LYP), este modelo de funcional ACM ficou conhecido como funcional B3LYP. B3LYP se tornou dentre os funcionais modernos um dos mais populares desde então, porém outros também são baseados na ACM. Pelo fato de incorporarem energia de troca HF e DFT, os funcionais ACM são chamados mais popularmente de funcionais híbridos.

Uma outra classe bastante interessante de funcionais híbridos busca introduzir contribuições não-locais negligenciadas em funcionais puros como a interação de troca elétron-elétron de

longo alcance. Um exemplo são as hiperpolarizabilidades associadas a excitações por transferência de carga que são subestimadas por funcionais GGA e híbridos em razão do comportamento espúrio do potencial de troca.¹² Um esquema de correção proposto por Savin⁴⁸ para a interação de troca de longo alcance consiste em separar o operador de dois elétrons, $1/r_{12}$, em uma parte de curto alcance (SR – *Short Range*) e outra de longo alcance (LR – *Long Range*) de maneira natural por intermédio da função erro e são denominados de funcionais RSH (*Range Separated Hybrids*)⁴⁹

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}, \quad (38)$$

sendo o primeiro termo do lado direito da Eq. (38) a contribuição SR, e o segundo termo a contribuição LR. ω é um parâmetro que determina a razão entre as duas regiões SR e LR com dimensão a_0^{-1} . Se ω aproxima de zero a interação de longo alcance é nula, ao passo que para valores de ω muito grandes a interação de curto alcance se anula, como ilustrado na **Figura 3**. Quando $r_{12} = 1/2\omega$, corresponde a distância na qual o operador de Coulomb deixa de ser dominado pelo termo SR e passa a ser controlado pela parte LR.

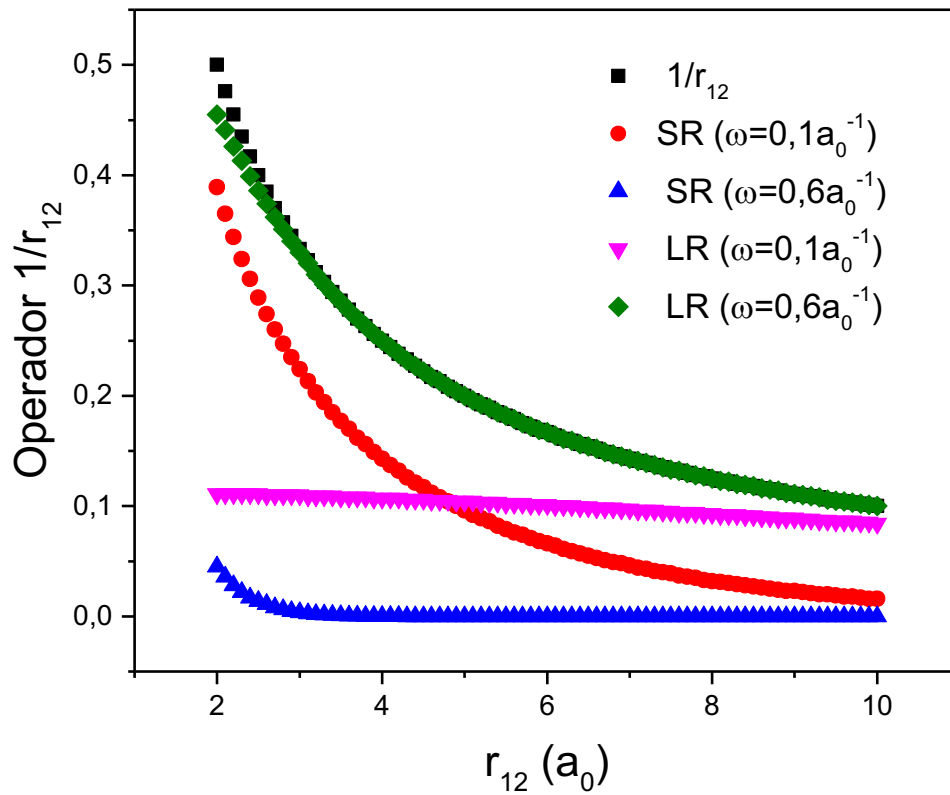


Figura 3. Comparação entre o operador de dois elétrons usual $1/r_{12}$ e suas respectivas contribuições de curto alcance (SR) e longo alcance (LR) para diferentes valores do parâmetro de separação ω .

A utilização da função erro para definir as interações SR e LR não é uma exigência fundamental, mas é uma escolha conveniente para avaliar analiticamente as integrais de repulsão elétron-elétron utilizando funções de base gaussianas.⁴⁹ Extensões desta metodologia têm sido propostas dividindo o operador de Coulomb em três partes complementares: curto alcance (LR), médio alcance (MR) e longo alcance (LR):¹¹

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\omega_{SR}r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\omega_{SR}r_{12}) - \text{erf}(\omega_{LR}r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\omega_{LR}r_{12})}{r_{12}}, \quad (39)$$

em que os parâmetros de separação SR e LR não são mais os mesmos e obedecem a desigualdade $\omega_{LR} \leq \omega_{SR}$; Note que a Eq. (38) é recuperada quando $\omega_{LR} = \omega_{SR}$. A energia de troca para qualquer funcional híbrido ou RSH pode ser escrito generalizadamente como

$$E_x = (1 - c_{SR})E_x^{SR-DFT} + c_{SR}E_x^{SR-HF} + (1 - c_{MR})E_x^{MR-DFT} + c_{MR}E_x^{MR-HF} + (1 - c_{LR})E_x^{LR-DFT} + c_{LR}E_x^{LR-HF}. \quad (40)$$

Os parâmetros da Eq. (40) são apresentados na **Tabela 1** para vários funcionais utilizados comumente.¹¹ Este tipo de correção de longo alcance (LRC-DFT) tem se mostrado muito útil na melhoria de propriedades como polarizabilidades de cadeias longas,⁵⁰ excitação por transferência de carga,⁵¹ propriedades óticas não-lineares,⁷ e também na descrição de interações não covalentes.⁵²

Tabela 1. Parâmetros da equação (40) para alguns funcionais comumente encontrados na literatura. Valores de ω em bohr⁻¹.

Funcional	ω_{SR}	ω_{LR}	c_{SR}	c_{MR}	c_{LR}
PBE	0	0	0	0	0
PBE0	0	0	0,25	0	0
B3LYP	0	0	0,2	0	0
LC-BLYP	0,47	0,47	0	0	1
M06-HF	0	0	1	0	0
LC-PBE	0,3	0,3	0	0	1
LC- ω PBE	0,4	0,4	0	0	1
ω B97X-D	0,2	0,2	0,222036	0	1
CAM-B3LYP	0,33	0,33	0,19	0	0,65
HSE	0,11	0,11	0,25	0	0
HISS	0,84	0,2	0	0,6	0

O parâmetro ω tem como maior função controlar a escala de distância para a separação SR e LR, ou seja, introduz uma blindagem na interação Coulombiana entre os elétrons no sistema molecular de estudo.⁵³ Entretanto, o parâmetro ω é geralmente determinado ajustando seu valor em um conjunto de moléculas utilizadas como teste para sua validação. Além disso, como apontado por Körzdörfer e colaboradores, o valor ótimo para o parâmetro de separação ω pode ser fortemente dependente das escalas de distância para a correlação eletrônica, especialmente quando se considera sistemas π -conjugados.²⁸ Portanto, uma boa alternativa é a otimização do parâmetro de separação para cada sistema molecular de interesse. Recentemente, diferentes aproximações têm sido desenvolvidas levando em conta a sensibilidade do parâmetro ω com o tamanho e a estrutura eletrônica de cada sistema. Dentre estas aproximações mencionadas, uma frequentemente utilizada é determinar ω de modo que o teorema de Koopmans seja analogamente obedecido dentro da DFT, ou seja, modificando ω de tal maneira que o autovalor do orbital HOMO do sistema molecular neutro seja igual ao potencial de ionização (IP). O IP é determinado como sendo a diferença das energias do sistema neutro no estado fundamental ($E_{gs}(\omega, N)$) e catiônico ($E_{gs}(\omega, N - 1)$).²⁸ O esquema denominado ΔIP é obtido minimizando

$$\Delta IP(\omega) = \left| \varepsilon_{HOMO(N)}^{\omega} - E_{gs}(\omega, N) - E_{gs}(\omega, N - 1) \right|. \quad (41)$$

Satisfazendo a Eq. (41) define um valor único para ω que está relacionado fortemente com a estrutura eletrônica de um sistema particular. Este esquema de otimização é considerado não-empírico e pode diferir substancialmente do valor determinado por ajustes semi-empíricos e apresenta uma dependência distinta com o tamanho do sistema.²⁸ Esta abordagem tem se provado como sendo capaz de quantitativamente prever potenciais de ionização⁹ e energias do orbital HOMO²⁸ sem considerações empíricas. Contudo, uma metodologia similar para otimizar ω para obter afinidades eletrônicas (EA) e energias do orbital LUMO não é possível, uma vez que um teorema de Koopmans análogo que relacione energia do orbital LUMO e EA não existe.¹⁰ No entanto, este problema é contornado considerando que o IP do ânion $N+1$ é igual à EA do sistema de N elétrons, ou seja, se busca um valor de ω tal que

$$-\varepsilon_{HOMO(N+1)}^\omega = IP^\omega(N+1) \equiv E_{gs}(\omega, N) - E_{gs}(\omega, N+1) \quad (42)$$

As Eqs. (41) e (42) são duas condições diferentes, onde somente o parâmetro ω deve ser otimizado. Desta forma, é possível diminuir o erro geral minimizando uma função custo, $J_{gap}(\omega)$

$$J_{gap}(\omega) = \sqrt{\left(\varepsilon_{HOMO(N)}^\omega + IP(N)\right)^2 + \left(\varepsilon_{HOMO(N+1)}^\omega + IP(N+1)\right)^2} \quad (43)$$

Os esquemas de otimização de funcionais LRC apresentadas até aqui pode gerar uma melhoria na descrição das propriedades óticas, como por exemplo, copolímeros com grupos doadores e aceptores de elétrons⁵⁴ e também de carotenoides.⁵⁵ Neste trabalho apresentaremos duas metodologias alternativas de otimização do parâmetro de separação ω em funcionais LRC para oligômeros de PBT utilizando motivações físicas para tal, porém serão discutidos em maiores detalhes nas próximas seções.

1.3 Metodologia

Devido a estrutura molecular planar dos oligômeros de polibutatrieno (**Figura 4**), o foco desta tese foi na determinação da componente dominante longitudinal da polarizabilidade estática (α_L) e segunda hiperpolarizabilidade (γ_L) contendo $N=2-6$ unidades monoméricas.

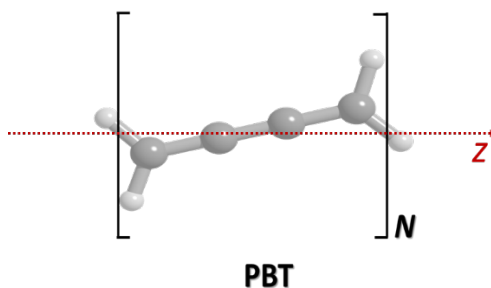


Figura 4. Estrutura molecular do monômero butatrieno e o eixo z que define a direção longitudinal.

Para sustentar um nível de comparação consistente com outros estudos realizados neste sistema molecular, estas propriedades (α_L e γ_L) foram calculadas utilizando o mesmo conjunto de funções de base de Pople 6-31+G(d) que também

foram utilizados por Nénon *et al.* e Oviedo *et al.*^{16,17} Cálculos adicionais também foram realizados com conjunto de funções de base 6-31G(d) para averiguar o impacto da adição de funções difusas *s* e *p*. As geometrias moleculares são as mesmas utilizadas na ref. [17] por Oviedo *et al.* para os oligômeros de PBT indo de duas até seis unidades monoméricas. A parte central desta tese é a modificação de funcionais LRC buscando a melhoria das (hiper)polarizabilidades de um sistema protótipo. O formalismo LRC separa o operador de Coulomb (repulsão intereletrônica) em termos de curto (SR) e longo alcance (LR) por meio de um único parâmetro de separação ω . Yanai e colaboradores propuseram uma generalização da Eq. (38) utilizando dois parâmetros extra α e β :⁸

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\omega r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}. \quad (44)$$

Na eq. (44), os parâmetros α e β devem satisfazer as relações $0 \leq \alpha + \beta \leq 1$, $0 \leq \alpha \leq 1$ e $0 \leq \beta \leq 1$. Esta metodologia ficou conhecida como “*Coulomb-attenuating method*” (CAM). O parâmetro α permite incorporar a contribuição de troca HF por toda a extensão (SR e LR) por um fator α , e o parâmetro β permite incorporar a contribuição de troca HF na parte LR por um fator de $(\alpha + \beta)$.¹⁷ Por exemplo, o funcional híbrido muito utilizado B3LYP utiliza o potencial CAM com $\alpha = 0,2$ e $\beta = 0,0$ para a mistura entre troca DFT e troca HF.⁸ Outro exemplo, CAM-B3LYP utiliza $\alpha = 0,19$, $\alpha + \beta = 0,65$ e $\omega = 0,33a_0^{-1}$; porém, não incorpora uma separação de regiões completamente, pois contém somente 65% de troca HF na parte LR (embora o valor correto para a assíntota do operador de Coulomb seja 100%). Neste trabalho, utilizaremos o funcional LRC LC-BLYP com 100% de troca HF na parte LR, fixando $\alpha + \beta = 1,0$ e variando os valores de $\alpha = 0,0$ e $\alpha = 0,2$.

Em relação à otimização do funcional LC-BLYP, propõe-se aqui, uma metodologia diferente das comumente utilizadas, $\Delta IP(\omega)$ e $J_{gap}(\omega)$. Busca-se inspiração em princípios físicos mais fundamentais sobre sistemas atômicos e moleculares: princípio da máxima dureza e princípio da mínima polarizabilidade. O princípio da máxima dureza afirma que sistemas moleculares em equilíbrio tendem para um estado de máxima dureza (η).⁵⁶ Dentro do contexto DFT, a dureza é definida como $\eta = 0,5[\partial^2 E / \partial N^2]_v = 0,5[\partial \mu / \partial N]_v$, em que E , N , v e μ representam a energia total do sistema, o número de elétrons, o potencial externo e o potencial

químico, respectivamente. Existem duas definições operacionais para a dureza; devido à descontinuidade da curva $E \times N$, Parr e Pearson propuseram a seguinte formulação usando uma abordagem de diferenças finitas:¹³

$$\eta_1 = \frac{IP - EA}{2}, \quad (45)$$

em que $IP = E(N - 1) - E(N)$ é o potencial de ionização e $EA = E(N) - E(N + 1)$ é a afinidade eletrônica. Se o teorema de Koopmans for obedecido, esta definição pode ser aproximada em termos das energias dos orbitais HOMO e LUMO, portanto, temos uma segunda definição para a dureza de um sistema atômico-molecular:

$$\eta_2 = \frac{\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}}{2}. \quad (46)$$

O princípio da mínima polarizabilidade garante que a evolução natural de qualquer sistema é em direção à minimização da polarizabilidade (α)¹⁴ (não confundir α para a polarizabilidade com o parâmetro utilizado nos métodos CAM para os funcionais LRC).

Para otimizar o funcional LRC (neste caso o LC-BLYP), a ideia central, baseada no MHP, é buscar um valor do parâmetro de separação ω que maximize a dureza:

$$\eta_1(\omega) = \frac{E(N - 1, \omega) - E(N, \omega) - [E(N, \omega) - E(N + 1, \omega)]}{2} \quad (47a)$$

$$\eta_2(\omega) = \frac{\varepsilon_{LUMO}(N, \omega) - \varepsilon_{HOMO}(N, \omega)}{2}. \quad (47b)$$

Baseado no segundo princípio físico MPP, almeja-se encontrar um valor do parâmetro de separação ω que minimize a polarizabilidade:

$$\langle \alpha(N, \omega) \rangle = \frac{\alpha_{xx}(N, \omega) + \alpha_{yy}(N, \omega) + \alpha_{zz}(N, \omega)}{3}. \quad (48)$$

Na Eq. (48) foi realizada uma varredura no parâmetro ω tanto para o valor médio $\langle \alpha(N, \omega) \rangle$ quanto para a componente longitudinal $\alpha_{zz}(N, \omega)$. Blair e Thakkar avaliaram o princípio da mínima polarizabilidade de 2386 moléculas utilizando dados experimentais para verificar a validade deste princípio.⁵⁷ A premissa utilizada para a validade do MPP é que a polarizabilidade de uma molécula estável

na sua geometria de equilíbrio deve ser menor do que a soma das polarizabilidades dos átomos que a constituem. Os resultados mostraram que ocorre violação do MPP somente em 2~3% das moléculas estudadas, logo é um princípio relativamente válido.

O valor ótimo de ω foi determinado utilizando os dois princípios físicos acima mencionados e, portanto, pode ser considerado uma otimização não empírica. Para isto, o parâmetro ω foi modificado em incrementos de $0,002\text{bohr}^{-1}$ dentro do intervalo 0,1 até $0,6\text{ bohr}^{-1}$, ou seja, para valores muito menores e muito maiores que o valor padrão para o funcional LC-BLYP ($\omega = 0,47$). Seguindo a mesma metodologia de Nénon *et al.*(2014) e Oviedo *et al.*(2016), todas as (hiper)polarizabilidades obtidas neste trabalho foram determinadas utilizando derivadas analíticas da energia em relação aos campos elétricos aplicados dentro do método de perturbação-acoplada de Kohn Sham (CPKS) associado ao método DFT dependente do tempo TD-DFT. As segundas hiperpolarizabilidades obtidas por Oviedo *et al.* foram obtidas numericamente utilizando derivadas de segunda ordem da polarizabilidade em relação aos campos elétricos aplicados. Além das novas metodologias fisicamente inspiradas, que são o carro chefe deste trabalho, também foram utilizados os esquemas ΔIP e $J_{gap}(\omega)$ para comparar a performance destes métodos já empregados na literatura, com esta nova abordagem do problema de otimização dos funcionais LRC.

Como bem reportado por Oviedo *et al.* efeitos de quebra de simetria eletrônica nos cálculos das hiper(polarizabilidades) por meio dos funcionais LRC das cadeias de PBT são fundamentais quando se compara com métodos pós-HF correlacionados robustos como *coupled-cluster* incluindo simples e duplas excitações com estimativa perturbativa das triplas excitações (CCSD(T)). Os efeitos de quebra de simetria (BS – *Broken Symmetry*) eletrônica surgem quando a solução descrita por uma função de onda restrita (camada fechada) se torna instável em comparação à solução cuja função de onda é irrestrita (camada aberta).⁵⁸ Baseado nestas observações, realizou-se cálculos de estabilidade da função de onda restrita que demonstrou ser de fato uma solução instável (energia acima da solução com quebra de simetria).

Todos os cálculos executados nesta tese se deram por uso do pacote de química computacional Gaussian09.

1.4 Resultados e Discussões

Os valores otimizados do parâmetro de separação ω são apresentados na **Tabela 2** em função do tamanho dos oligômeros de PBT. Nesta tabela, além dos parâmetros otimizados pelas metodologias MHP e MPP, também estão listados os valores otimizados com o esquema J_{gap} e o esquema ΔIP utilizados por Oviedo *et al.*¹⁷ e Nénon *et al.*¹⁶ Observa-se que em todos os esquemas o parâmetro ω diminui com o aumento do oligômero, exceto para os obtidos via MPP, que aumentam com o número de unidades monoméricas. O efeito da inclusão de troca HF na região de curto alcance ($\alpha = 0,2$) modifica sensivelmente os valores otimizados em todos os esquemas no sentido de diminuir o valor de ω quando se considerava uma separação completa entre as partes SR e LR ($\alpha = 0,0$). Este resultado é esperado, pois a inclusão de troca HF na região SR aumenta a contribuição do termo SR na Eq. (44), pois o valor de ω otimizado diminui para $\alpha = 0,2$ (como discutido na **Fig. 2**). A **Figura 4** mostra curvas suaves para alguns oligômeros de PBT que resultaram do cálculo da Eq. (46) para (η_1) e também da polarizabilidade longitudinal (α_L) em função do parâmetro de separação ω . Contudo, a outra definição de dureza, η_1 , não mostra comportamento extremo em nenhum ponto, isto é, $\eta_1(\omega)$ não passa por máximo e assim, não foi útil como um método de otimização válido que se supôs inicialmente. Note ainda que os resultados apresentados na **Tabela 2** e **Figura 4** correspondem somente às PBTs sem quebra de simetria (singleto de camada fechada). Porém, assim como discutido por Oviedo *et al.*(2016) os valores otimizados de ω não são afetados pelas soluções com quebra de simetria,¹⁷ e desta forma, utilizou-se o mesmo valor de ω ajustado para as PBTs de camada fechada e camada aberta.

Tabela 2. Parâmetro de separação ω (em bohr^{-1}) otimizados não-empiricamente para os oligômeros de PBT obtidos no nível LC-BLYP/6-31+G(d).

N	Máx- η ($\alpha=0,0$ $\beta=1,0$)	Máx- η ($\alpha=0,2$ $\beta=0,8$)	Min- α ($\alpha=0,0$ $\beta=1,0$)	Min- α ($\alpha=0,2$ $\beta=0,8$)	Jgap ($\alpha=0,0$ $\beta=1,0$)	Jgap ($\alpha=0,2$ $\beta=0,8$)	IP ($\alpha=0,0$ e $\beta=1,0$) ¹⁷	IP ($\alpha=0,2$ e $\beta=0,8$) ¹⁷
2	0,370	0,332	0,472	0,448	0,254	0,206	0,254 (0,260)	0,205
3	0,360	0,306	0,494	0,474	0,212	0,168	0,213 (0,214)	0,168
4	0,342	0,276	0,508	0,488	0,186	0,142	0,185 (0,183)	0,142
5	0,324	0,246	0,516	0,498	0,166	0,124	0,166 (0,160)	0,125
6	0,310	0,220	0,522	0,504	0,150	0,110	0,151 (0,145)	0,111

Valores em parênteses foram obtidos por Nénon *et al.*¹⁶

Uma análise de estabilidade da função de onda para todos os cálculos LC-BLYP foi realizada e encontrou-se soluções de menor energia quando se retira a restrição de que o determinante de orbitais KS seja espacialmente restrito. A **Figura 6** ilustra muito bem a alternância de densidade de spins α (\uparrow) e β (\downarrow) da solução com quebra de simetria. A estrutura química dos oligômeros de PBT é a razão para estes efeitos de quebra de simetria, uma vez que esta molécula apresenta um padrão de ligações carbono-carbono do tipo simples-dupla-dupla-dupla. Isto mostra que as unidades monoméricas apresentam orbitais π extremamente conjugados com pouca alternância entre ligações simples e duplas.

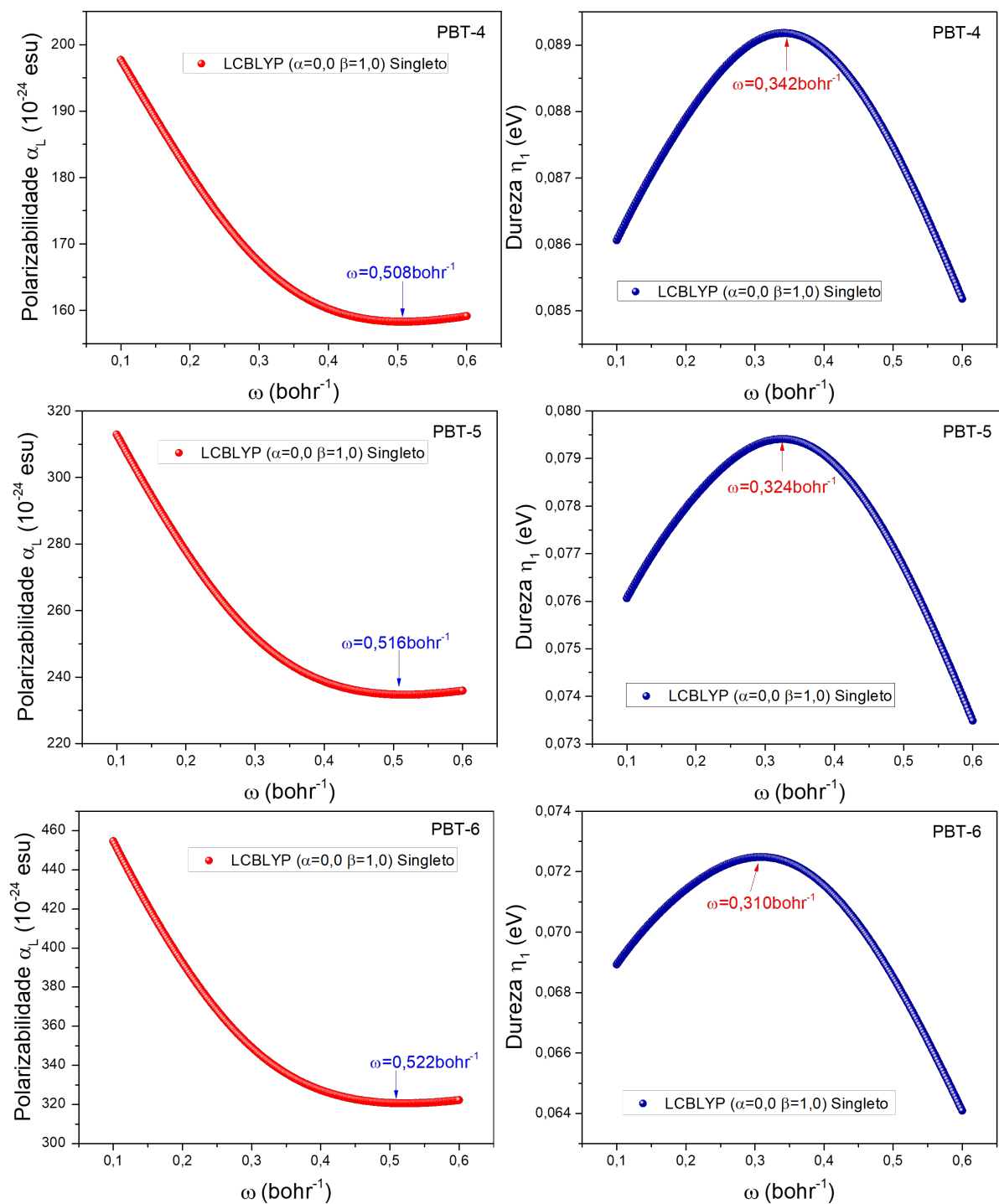


Figura 5. Evolução da polarizabilidade linear longitudinal α_L e dureza η_1 com o parâmetro de separação ω para alguns oligômeros de PBT no estado singlete calculado utilizando o funcional de troca-correlação LCBLYP/6-31+G(d).

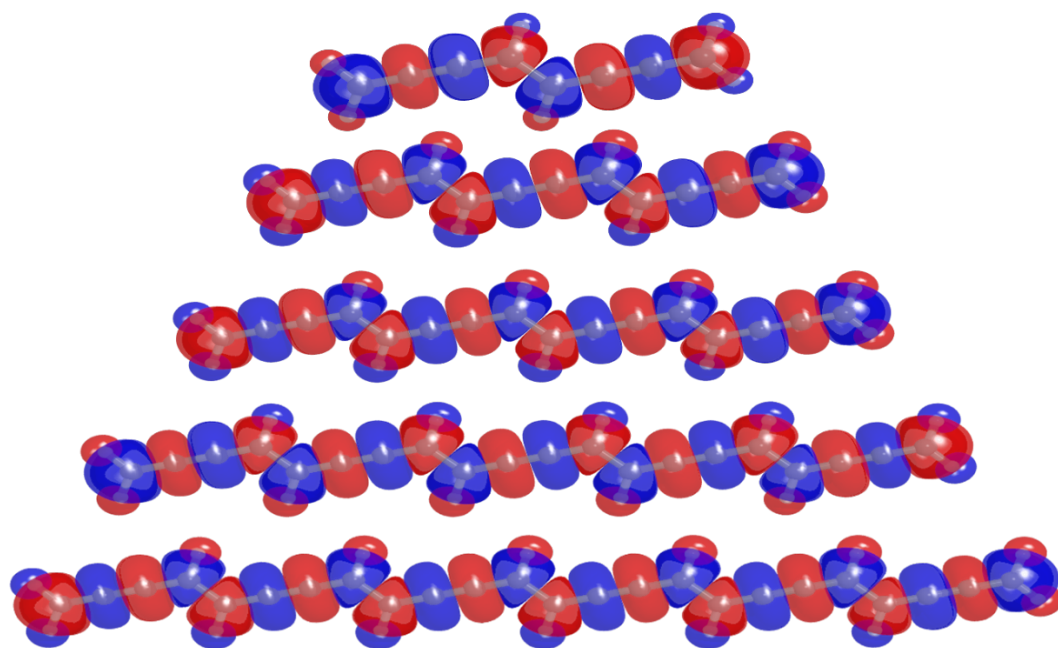


Figura 6. *Diferença de densidade de spin (azul = densidade de spin positiva e vermelho = densidade de spin negativa) evidenciando o arranjo antiferromagnético dos oligômeros de PBT com quebra de simetria (BS). Valores obtidos com LC-BLYP ($\alpha = 0$ e $\beta = 1$) com ω otimizado via MPP.*

Este fenômeno de alternância entre as densidades de spin é descrito como sendo resultado da localização dos elétrons em orbitais p não hibridizados dos átomos de carbono em um arranjo antiferromagnético.¹⁷ A sensibilidade dos métodos DFT com o caráter multireferente (singleto, tripleto, etc.) das funções de onda dependem da quantidade de troca HF incluída no funcional híbrido. Fato é que a inclusão de troca HF introduz um grau proporcional de instabilidade às soluções para sistemas com caráter multiconfiguracional, afinal a troca HF é computada analogamente à teoria do orbital molecular: apenas um determinante de Slater.⁴⁶ Para valores suficientemente grandes de ω (como os otimizados via MPP) mesmo a menor estrutura molecular PBT2 apresenta solução com quebra de simetria como mostrado na **Figura 6**. Veremos mais adiante que para os valores de ω otimizados via MHP (que apresentam valores de ω menores que MPP), as PBTs menores são idênticas às com solução sem quebra de simetria.

As **Tabelas 3** e **4** resumem a componente longitudinal da polarizabilidade estática e segunda hiperpolarizabilidade para os oligômeros de PBT computados utilizando o nível de cálculo LC-BLYP $_{\alpha=0.0,\beta=1.0}/6-31+G(d)$ e LC-BLYP $_{\alpha=0.2,\beta=0.8}/6-31+G(d)$ empregando o valor de ω otimizado via MHP e MPP bem como outros métodos obtidos na ref.[8]. As **Tabelas 3** e **4** também mostram o erro médio

absoluto computados em relação aos resultados CCSD(T)/6-31+G(d) de Oviedo *et al.*, representado pela quantidade MAE (*Mean Absolute Error*), que é uma métrica estatística para avaliar erros globalmente. As **Figuras 7 e 8** representam um resumo gráfico da **Tabela 3** acerca da polarizabilidade estática α_L (a.u.), enquanto que as **Figuras 9 e 10**, representam o mesmo resumo gráfico, porém da **Tabela 4** acerca da segunda hiperpolarizabilidade $\gamma_L(10^3 \text{a.u.})$. Na **Figura 7** é mostrada a razão $\alpha_X/\alpha_{CCSD(T)}$ em função do tamanho da cadeia polimérica do PBT, em que X representa um método de aproximação. Os resultados obtidos utilizando o conjunto de funções de base 6-31G(d) são apresentados no Apêndice A e será discutido primeiramente os resultados utilizando o conjunto 6-31+G(d) para verificar como as propriedades são afetadas pela escolha do conjunto de funções de base. Pela **Figura 7**, observa-se que todas as aproximações superestimam os valores obtidos no nível CCSD(T)/6-31+G(d), exceto quando se utiliza o funcional LC-BLYP com parâmetro $\omega = 0,47$ e otimizado via MMP para a solução com quebra de simetria, onde subestima-se o resultado CCSD(T) para cadeias maiores. O efeito da quebra de simetria melhora nitidamente os resultados LC-BLYP frente ao CAM-B3LYP, exceto quando se emprega o esquema J_{gap} para o otimizar o parâmetro de separação ω . O esquema J_{gap} independentemente da simetria e o esquema ΔIP de Oviedo *et al.* levam aos resultados que mais destoam em relação ao CCSD(T), como pode ser observado se extrapolar as razão $\alpha_X/\alpha_{CCSD(T)}$ para cadeias ainda maiores (o coeficiente angular são os maiores observados na curva $\alpha_X/\alpha_{CCSD(T)} \times N$). Comparando as metodologias propostas, MHP e MMP observa-se que a última foi superior com erro MAE muito abaixo, com e sem quebra de simetria de spin, como pode ser visto na **Figura 8**. Pela **Figura 8**, os resultados LC-BLYP sem inclusão de uma porcentagem de troca HF na parte SR ($\alpha = 0,0$ e $\beta = 1,0$) apresentam erro global MAE de apenas 1,67a.u. Este resultado mostra que a metodologia proposta de minimizar a polarizabilidade com o intuito de encontrar um parâmetro de separação ótimo para cada sistema é muito superior a qualquer outro esquema proposto aqui e na literatura. Embora a **Figura 6** mostre que LC-BLYP com $\omega = 0,47$ com quebra de simetria deve subestimar mais lentamente os valores de α_L para cadeias ainda maiores do que via MMP (coeficiente angular menor), globalmente, MMP é apresenta resultados que rivalizam os obtidos por Oviedo *et al.* Contrário às observações de Oviedo *et al.*,¹⁷ a inclinação da curva $\alpha_X/\alpha_{CCSD(T)} \times N$ aumenta

quando se adiciona um pequena quantidade de troca HF é incluída no termo SR (LC-BLYP $_{\alpha=0.2,\beta=0.8}$) comparado com o LC-BLYP $_{\alpha=0.0,\beta=1.0}$ usual para qualquer metodologia de otimização do parâmetro ω , exceto para o ΔIP utilizado por Oviedo *et al.* Se compararmos os resultados obtidos via MHP, MPP os erros MAE com (sem) quebra de simetria são 220,10a.u.(254,48a.u.), e 1,67a.u (192,68a.u.), respectivamente para LC-BLYP $_{\alpha=0.0,\beta=1.0}$. Quando se inclui uma fração de troca HF na parte SR do funcional LRC (LC-BLYP $_{\alpha=0.2,\beta=0.8}$), estes erros aumentam para 222,63a.u.(298,58a.u.) e 56,57a.u.(214,35a.u.), respectivamente. Mesmo sem considerar o erro global, verifica-se a inclinação da curva $\alpha_X/\alpha_{CCSD(T)} \times N$ aumenta quando se utiliza LC-BLYP $_{\alpha=0.2,\beta=0.8}$, ou seja, eles devem piorar ainda mais a estimativa da polarizabilidade linear quando o sistema molecular for maior que $N=6$.

Tabela 3. Componente longitudinal da polarizabilidade linear (em 10^3 a.u.) para oligômeros de PBT calculados usando o conjunto de funções de base 6-31+G(d) para diferentes níveis de aproximação.

N	LC-BLYP	LC-BLYP	LC-BLYP	LC-BLYP	LC-BLYP	LC-BLYP	LC-BLYP	LC-BLYP	LC-BLYP	CAMB3LYP ¹⁷	CCSD(T) ¹⁷
	($\alpha=0,0$ $\beta=1,0$)	($\alpha=0,2$ $\beta=0,8$)	($\alpha=0,0$ $\beta=1,0$)	($\alpha=0,2$ $\beta=0,8$)	($\alpha=0,0$ $\beta=1,0$)	($\alpha=0,2$ $\beta=0,8$)	($\alpha=0,0$ $\beta=1,0$)	($\alpha=0,2$ $\beta=0,8$)	$\omega=0.47$		
	ω =ajus. Máx- η	ω =ajus. Máx- η	ω =ajus. Min- α	ω =ajus. Min- α	ω =ajus. Jgap	ω =ajus. Jgap	ω =ajus. IP ¹⁷	ω =ajus. IP ¹⁷	Default ¹⁷		
2	311,15	314,87	309,08	312,61	320,08	323,12			309,09		
	<i>311,15</i>	<i>314,87</i>	<i>306,00</i>	<i>300,25</i>	<i>320,08</i>	<i>323,12</i>			<i>306,00</i>	322,62	271,53
3	647,28	660,18	636,71	645,91	693,76	697,88			636,98		
	<i>641,05</i>	<i>635,42</i>	<i>586,67</i>	<i>564,66</i>	<i>693,76</i>	<i>697,88</i>	693,53	698,06	<i>596,55</i>	688,28	542,98
4	1103,81	1138,13	1068,29	1086,53	1234,44	1237,27			1069,64		
	<i>1076,43</i>	<i>1066,94</i>	<i>921,86</i>	<i>874,93</i>	<i>1234,44</i>	<i>1237,27</i>	1235,13	1236,96	<i>955,85</i>	1196,72	894,94
5	1671,78	1750,35	1583,81	1614,60	1950,58	1943,23			1587,36		
	<i>1618,09</i>	<i>1615,24</i>	<i>1292,41</i>	<i>1211,13</i>	<i>1950,58</i>	<i>1920,69</i>	1951,31	1942,37	<i>1363,60</i>	1836,27	1311,41
6	2336,34	2427,33	2163,44	2210,05	2845,29	2814,16			2170,35		
	<i>2251,70</i>	<i>2278,64</i>	<i>1682,90</i>	<i>1564,13</i>	<i>2851,09</i>	<i>2784,25</i>	2842,01	2811,11	<i>2589,62</i>	2589,62	1777,08
MAE	254,48	298,58	192,68	214,35	322,19	443,54			195,10		
	<i>220,10</i>	<i>222,63</i>	<i>1,67</i>	<i>56,57</i>	<i>450,40</i>	<i>431,06</i>	448,83	442,75	<i>45,62</i>	367,11	

Valores em itálico para o PBT com quebra de simetria de spin – *Broken Symmetry* (BS).

Em relação ao efeito da adição de funções difusas no conjunto de funções de base também foi realizado cálculos para os oligômeros de PBT no nível LC-BLYP $_{\alpha=0.0,\beta=1.0}/6-31G(d)$. Na **Tabela A1**, é mostrado os parâmetros ω otimizados via MHP e MPP e comparando com a **Tabela 2** observa-se que a ausência de funções difusas tende a diminuir o valor ótimo de ω . Porém, o comportamento em

função do tamanho do oligômero permanece inalterado: ω diminui com N via MHP e aumenta com N via MPP. Este comportamento pode ser verificado mais facilmente através da **Figura 9**, onde é mostrado os resultados do parâmetro ω ótimo, obtido com separação completa no funcional LC-BLYP ($\alpha = 0,0$ e $\beta = 1,0$). Nota-se pela **Figura 9** que o valor do parâmetro ω apresenta uma tendência em ser independente do tamanho da base (pelo menos em relação à adição/remoção de funções difusas) quando o oligômero se torna maior. Este indicativo mostra que quando se estuda sistemas poliméricos muito maiores, o esquema MHP e MPP não será tão dependente do conjunto de funções de base utilizado.

Em relação às polarizabilidades longitudinais, quando se utiliza a função de base 6-31G(d), chega-se as mesmas conclusões, pois o ordenamento da razão $\alpha_X/\alpha_{CCSD(T)}$ permanece igual para LC-BLYP otimizado com MHP e MMP (**Figura A1**). Porém, os cálculos no nível LC-BLYP/6-31G(d) para o PBT6 não foram realizados por Nénon *et al.* no nível CCSD(T), logo as comparações só valem até $N \leq 5$. Quando se inclui a quebra de simetria no funcional otimizado via MMP, novamente a tendência é o LC-BLYP subestimar as polarizabilidades quando a cadeia aumenta (inclinação negativa na curva $\alpha_X/\alpha_{CCSD(T)} \times N$), contudo é o único que se aproxima da unidade ideal para a razão $\alpha_X/\alpha_{CCSD(T)}$. Comparando o erro MAE obtido via MHP e MPP utilizando os conjuntos de funções de base 6-31+G(d) e 6-31G(d), respectivamente, observa-se que para o último o erro MAE foi consideravelmente maior. Por exemplo, o erro MAE via MPP com quebra de simetria utilizando a base 6-31+G(d) foi de apenas 1,67a.u., enquanto que utilizando a base 6-31G(d) o erro MAE salta para 182a.u. A conclusão que se chega ao analisar os diferentes métodos de otimização do funcional LC-BLYP é que menores valores de ω levam à maiores discrepâncias (maior MAE) no caso da componente longitudinal da polarizabilidade linear. Isto é ainda mais agravado quando se inclui explicitamente uma fração de troca HF na região de curto alcance do funcional LRC ($\alpha = 0,2$ e $\beta = 0,8$).

Tabela 4. Componente longitudinal da segunda hiperpolarizabilidade linear (em a.u.) para oligômeros de PBT calculados usando o conjunto de funções de base 6-31+G(d) para diferentes níveis de aproximação.

N	LC-BLYP	LC-BLYP	LC-BLYP	LC-BLYP	LC-BLYP	LC-BLYP	LC-BLYP	LC-BLYP	LC-BLYP	CAMB3LYP ¹ ₇	CCSD(T) ¹ ₇
	($\alpha=0,0$ $\beta=1,0$)	($\alpha=0,2$ $\beta=0,8$)	($\alpha=0,0$ $\beta=1,0$)	($\alpha=0,2$ $\beta=0,8$)	($\alpha=0,0$ $\beta=1,0$)	($\alpha=0,2$ $\beta=0,8$)	($\alpha=0,0$ $\beta=1,0$)	($\alpha=0,2$ $\beta=0,8$)	$\omega=0.47$		
	$\omega=ajus$ Máx- η	$\omega=ajus$ Máx- η	$\omega=ajus$ Min- α	$\omega=ajus$ Min- α	$\omega=ajus$ Jgap	$\omega=ajus$ Jgap	$\omega=ajus$ IP ¹⁷	$\omega=ajus$ IP ¹⁷	Default ¹ ₇		
2	372	350	340	319	401	373			341	363	543
	<i>372</i>	<i>350</i>	<i>554</i>	<i>651</i>	<i>402</i>	<i>375</i>		403	374		
3	2641	2530	2335	2211	2897	2693			2385	2652	3272
	<i>3187</i>	<i>3798</i>	<i>3485</i>	<i>3578</i>	<i>2902</i>	<i>2698</i>		2902	2698		
4	10829	10625	9038	8652	12611	11786			9361	11535	10874
	<i>12769</i>	<i>14528</i>	<i>11951</i>	<i>11145</i>	<i>12620</i>	<i>11795</i>		12623	11793		
5	31661	32220	24560	23703	40274	37796			25697	35815	30172
	<i>36370</i>	<i>41104</i>	<i>25321</i>	<i>22322</i>	<i>40288</i>	<i>53847</i>		40298	37788		
6	73564	78823	52624	51233	104532	98189			55568	87968	68510
	<i>82936</i>	<i>95744</i>	<i>45446</i>	<i>38325</i>	<i>105156</i>	<i>140205</i>		104413	98032		
MA E	1139	2235	4894	5849	9468	7493			4004	27667	
	<i>4452</i>	<i>8431</i>	<i>5322</i>	<i>7470</i>	<i>9599</i>	<i>19110</i>		9454	7463		3193

Valores em itálico para o PBT com quebra de simetria de spin – *Broken Symmetry* (BS).

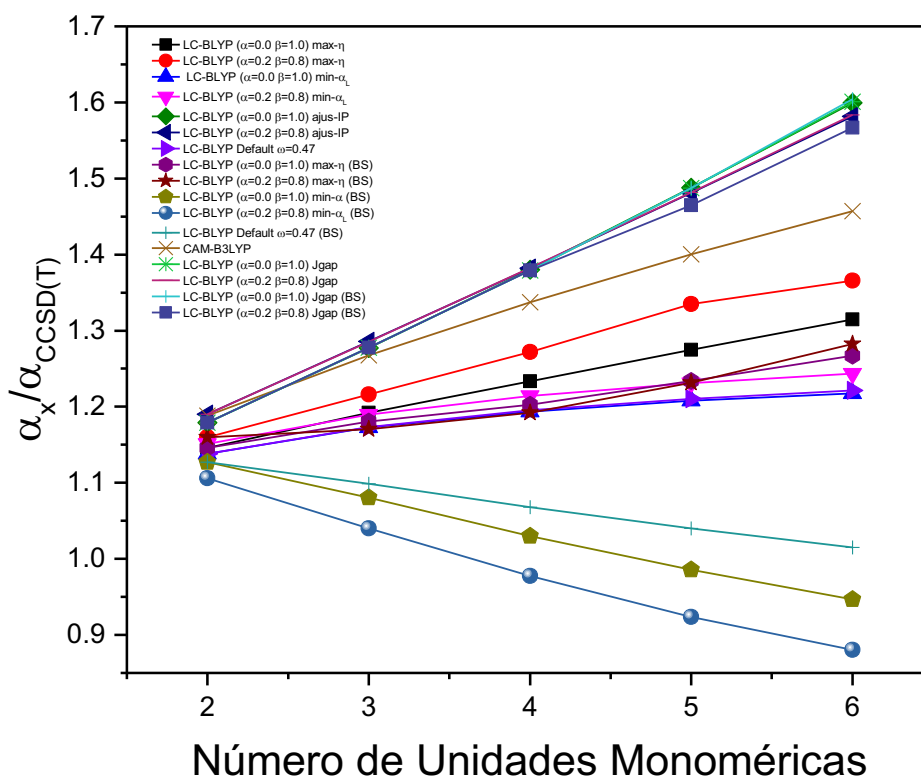


Figura 7. Evolução com o aumento da cadeia polimérica de PBT da razão $\alpha_x/\alpha_{CCSD(T)}$ determinada utilizando o conjunto de funções de base 6-31+G(d) em diferentes (X) níveis de aproximação.

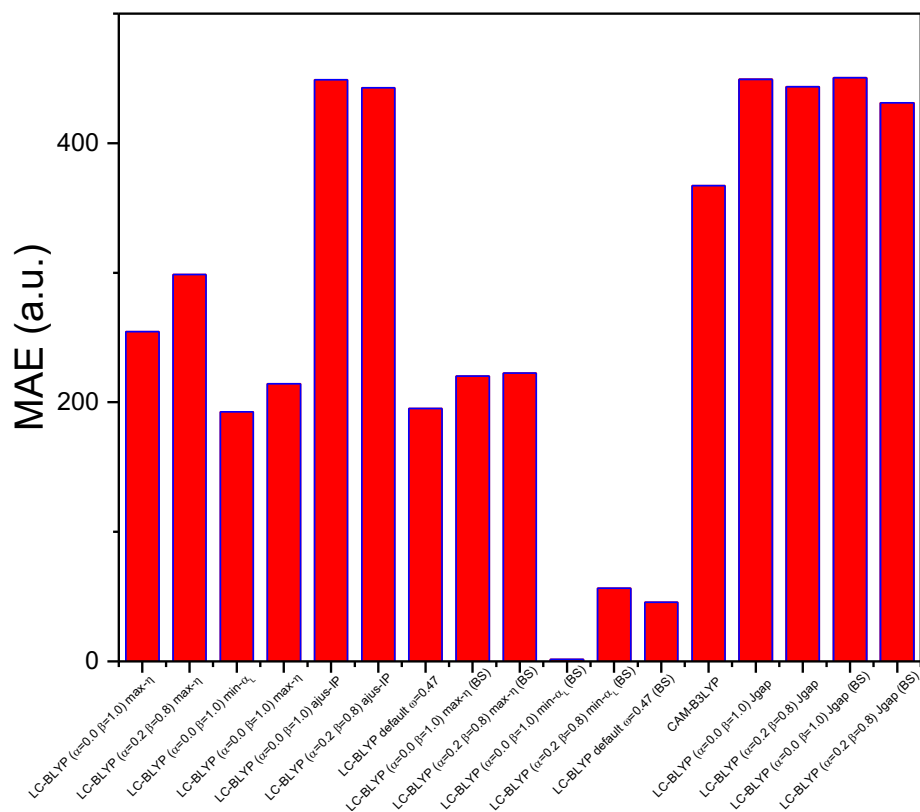


Figura 8. Erro médio absoluto (MAE) na componente longitudinal da polarizabilidade estática entre os diferentes métodos estudados em relação ao método de referência CCSD(T)/6-31+G(d) obtido por Oviedo et al.

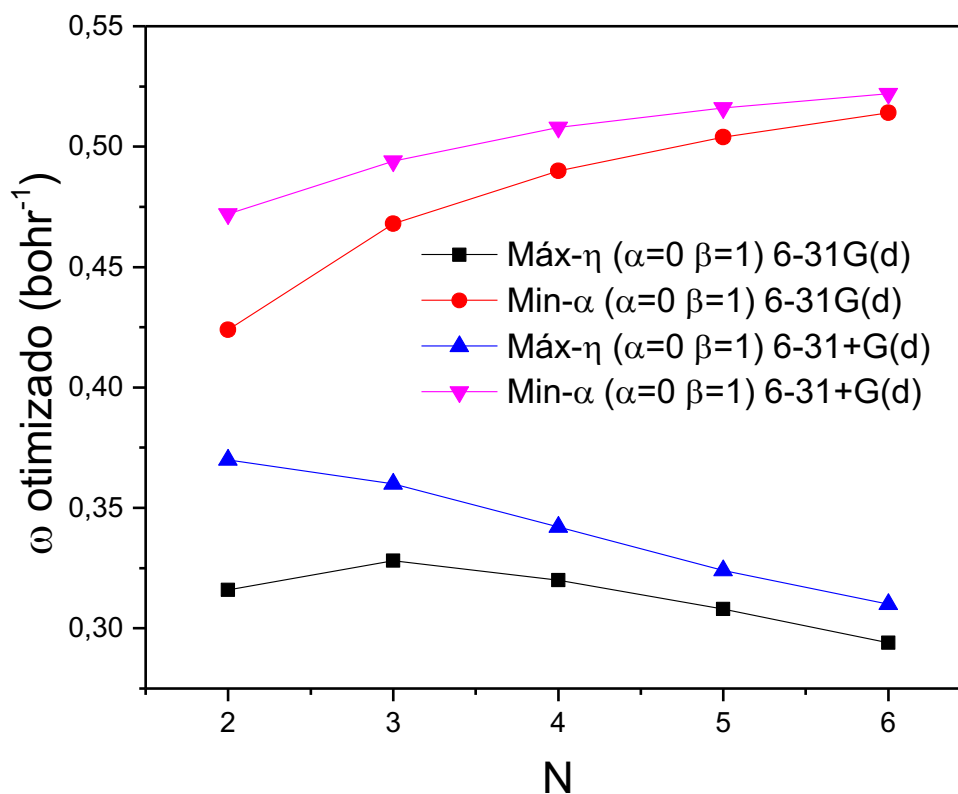


Figura 9. Evolução do parâmetro de separação ω otimizado via MHP e MPP com o aumento da cadeia polimérica de PBT com separação completa do funcional LC-BLYP ($\alpha = 0,0$ e $\beta = 1,0$).

Em relação as segundas hiperpolarizabilidades (γ_L), a tendência observada para as polarizabilidades lineares em relação à inclusão de troca HF na parte SR dos funcionais LCR, as duas metodologias propostas pioram os resultados frente à CCSD(T)/6-31+G(d). Na **Figura 10**, observa-se que os resultados obtidos quando se utiliza LC-BLYP $_{\alpha=0.2,\beta=0.8}$, aumentam o erro MAE com e sem quebra de simetria. Entretanto, diferentemente de α_L , para γ_L o melhor método de otimização do parâmetro de separação foi o MHP. Quando se observa atentamente a **Figura 10**, observa-se que os valores de γ_L obtidos via LC-BLYP $_{\alpha=0.0,\beta=1.0}$ com parâmetro ω otimizado via MHP, a curva $\gamma_X/\gamma_{CCSD(T)} \times N$ aproxima-se de um regime de saturação mais próximo de $\gamma_X/\gamma_{CCSD(T)} = 1$, ou seja, o erro para cadeias maiores tende a torna-se constante. Ainda na **Figura 10**, esta saturação da razão $\gamma_X/\gamma_{CCSD(T)}$ também começa a se pronunciar para $N \geq 4$ quando se otimiza o funcional LC-BLYP via MPP sem quebra de simetria. O efeito da quebra de simetria é de aumentar a diferença entre γ_X e $\gamma_{CCSD(T)}$, especialmente via MPP e com $\omega = 0,47$, onde a inclinação da razão $\gamma_X/\gamma_{CCSD(T)}$ troca de sinal a partir de $N = 4$, mostrando que para a segunda hiperpolarizabilidade piora quando se permite uma solução irrestrita, tornando o PBT com maior caráter diradicalar. Contudo, como pode ser visto na **Figura 11**, utilizar o MMP para o otimizar o funcional LC-BLYP $_{\alpha=0.0,\beta=1.0}$ não piora drasticamente os resultados em relação ao LC-BLYP $_{\alpha=0.0,\beta=1.0}$ com $\omega = 0,47$, mostrando uma tendência similar na curva $\gamma_X/\gamma_{CCSD(T)} \times N$. Uma possível razão para as discrepâncias entre os valores γ_L obtidos neste trabalho e os determinados por Oviedo et al. é o método utilizado para estimar a segunda hiperpolarizabilidade. Enquanto que os resultados desta tese foram obtidos analiticamente via CPKS nos cálculos TD-DFT, os pesquisadores utilizaram o método numérico de campo finito. É sabido que (hiper)polarizabilidades são muito sensíveis às intensidades dos campos elétricos utilizados e convergência nos métodos FF.

Em relação a adição ou ausência de funções difusas na função de base comparando a **Figura A2** no Apêndice A com a **Figura 10**, verifica-se claramente que a remoção de funções difusas elimina o comportamento decrescente da curva $\gamma_X/\gamma_{CCSD(T)} \times N$ a partir de $N = 5$ quando se inclui o efeito de quebra de simetria de spin no cálculo BLYP $_{\alpha=0.0,\beta=1.0}/6-31G(d)$ com o parâmetro ω otimizado via MMP.

Os resultados obtidos para a polarizabilidade linear mostram que a metodologia proposta de minimizar a polarizabilidade em função do parâmetro de separação ω foram extremamente exitosos frente à todas as metodologias propostas na literatura. Este sucesso está intimamente atrelado ao fato de que a função custo utilizada para otimizar os funcionais LRC ser a mesma propriedade que se quer determinar, a polarizabilidade linear estática. Como não existe nenhum princípio ou teorema análogo à MPP para a segunda hiperpolarizabilidade ela não necessariamente melhorou os resultados em comparação ao método de referência CCSD(T). A **Figura 12** mostra o comportamento da componente longitudinal da segunda hiperpolarizabilidade com o aumento do parâmetro de separação ω . Note que diferentemente de α_L , γ_L não possui nenhum ponto crítico que possa direcionar na busca por um valor ótimo de ω para melhorar a performance do funcional LC-BLYP na descrição da segunda hiperpolarizabilidade. Entretanto, é importante salientar que os dois esquemas propostos MHP e MPP foram em diferentes extensões superiores aos esquemas J_{gap} e ΔIP . Em resumo, para a segunda hiperpolarizabilidade o esquema de otimização de funcionais mais adequado se mostrou ser o MHP, pois levou a menores erros MAE e também atingiu uma saturação assintótica para as cadeias maiores, embora a razão para a piora dos resultados com a quebra de simetria não esteja muito claro sendo necessário estudar outros sistemas para avaliar se o PBT é um caso patológico.

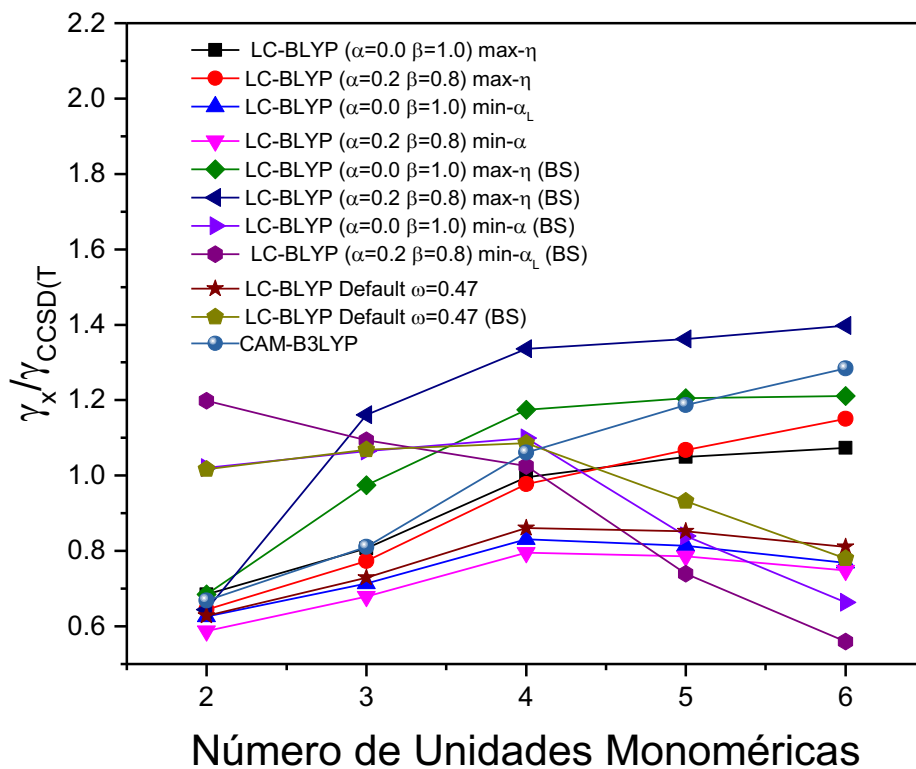


Figura 10. Evolução com o aumento da cadeia polimérica de PBT da razão $\gamma_X/\gamma_{CCSD(T)}$ determinada utilizando o conjunto de funções de base 6-31+G(d) em diferentes (X) níveis de aproximação.

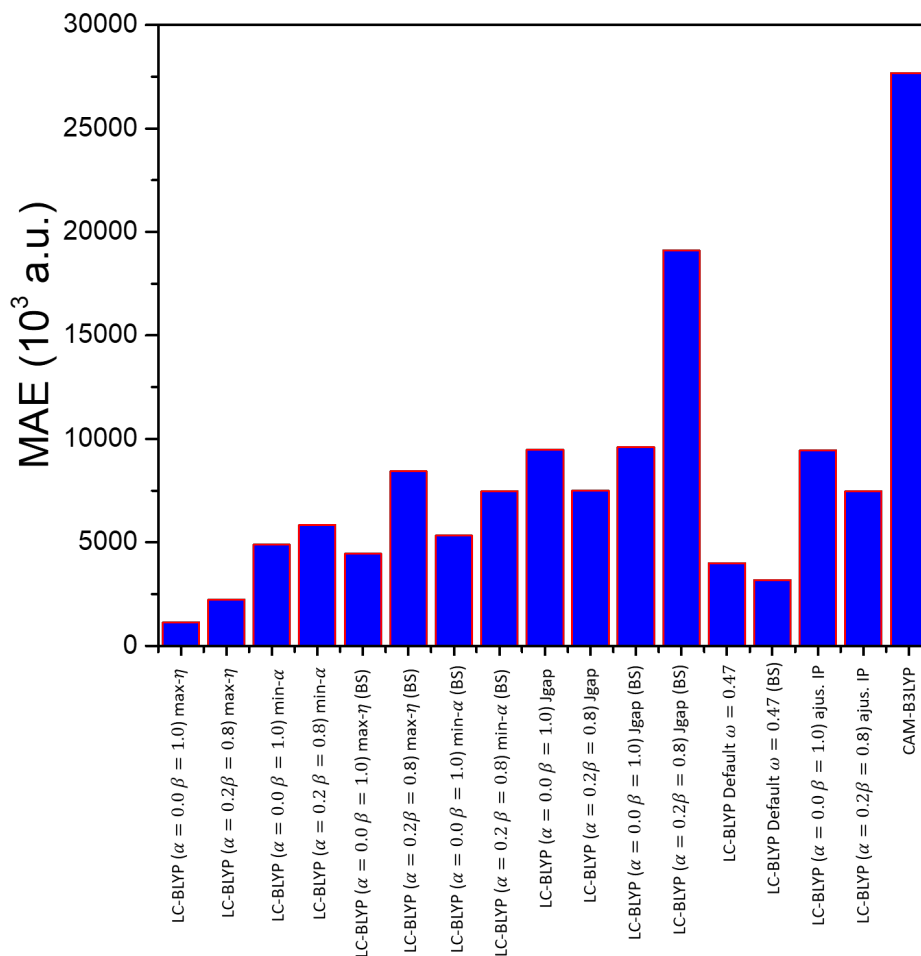


Figura 11. Erro médio absoluto (MAE) na componente longitudinal da segunda hiperpolarizabilidade entre os diferentes métodos estudados em relação ao método de referência CCSD(T)/6-31+G(d) obtido por Oviedo et al.¹⁷

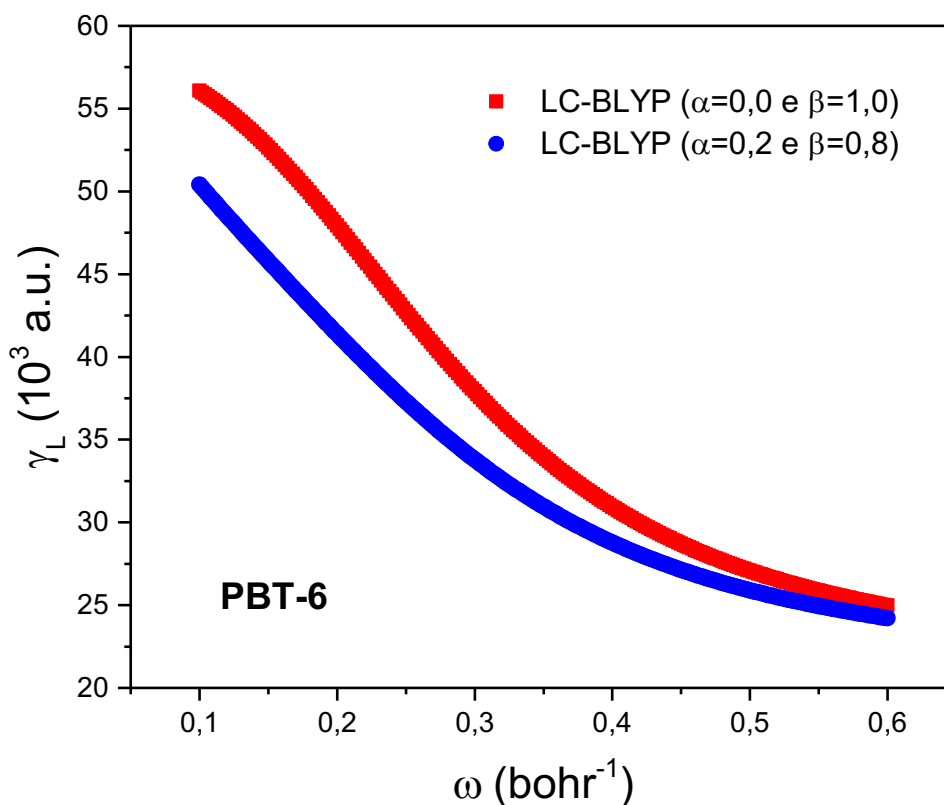


Figura 12. Evolução da segunda hiperpolarizabilidade longitudinal com o parâmetro de separação ω calculado no nível LC-BLYP/6-31+G(d).

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foram propostas duas novas metodologias baseadas em fundamentos físicos de átomos e moléculas para otimizar funcionais com correção de longo-alcance através do parâmetro de separação ω contido nesta classe de funcionais. A primeira delas se baseia no princípio da máxima dureza que afirma que sistemas moleculares em equilíbrio tendem para um estado de máxima dureza. A metodologia consiste em encontrar um valor do parâmetro de separação ω tal que a dureza seja maximizada. A segunda metodologia se apoia no princípio da mínima polarizabilidade que afirma o sentido de maior estabilidade de um sistema molecular é aquele que leva à menor polarizabilidade. Aqui busca-se um valor para o parâmetro de separação ω tal que a polarizabilidade seja a menor possível. Para desenvolver este estudo utilizou-se oligômeros de polibutatrieno (PBT) de 2 à 6

unidades repetitivas. PBT foi escolhido por ser considerado um protótipo de sistema π -conjugado que apresenta altos valores de segunda hiperpolarizabilidades e por também ser um sistema molecular bastante debatido e estudado tanto por métodos baseados em TOM quanto por DFT. Os cálculos foram realizados utilizando o funcional LRC LC-BLYP com o conjunto de funções de base 6-31+G(d) para atingir uma comparação igualitária com outros estudos sobre este sistema molecular. O comportamento geral do valor otimizado de ω via MHP é diminuir com o aumento da cadeia. Por outro lado, o valor otimizado de ω via MMP cresce com o aumento da cadeia.

Diferentemente das propostas de otimização de Nénon *et al.* e Oviedo *et al.* baseado no esquema ΔIP , o método da mínima polarizabilidade mostrou-se extremamente confiável em comparação com outros esquemas propostos na literatura. Como discutido por Oviedo *et al.* a inclusão de efeitos de quebra de simetria de spin foram fundamentais e obteve-se um erro médio absoluto (MAE, comparado com o método CCSD(T)/6-31+G(d)) mais de 96% (MAE=1,67) menor que o melhor resultado obtido por Oviedo *et al.* quando se utilizou o funcional LC-BLYP sem otimização ($\omega = 0,47$) para a solução com quebra de simetria (MAE=45,6). Ao contrário da conclusão de Nénon *et al.* e Oviedo *et al.* de que o esquema ΔIP não traz nenhuma vantagem com relação aos valores tradicionais de ω quando se calcula a polarizabilidade, aqui mostramos que a metodologia MMP deve ser considerada como candidata na melhoria de funcionais LRC. Entretanto, para a segunda hiperpolarizabilidade otimizar ω via MHP passa ser a melhor escolha, diminuindo o erro MAE em mais de 64% em relação ao melhor resultado de Oviedo *et al.* quando também se utilizou o funcional LC-BLYP sem otimização ($\omega = 0,47$) para a solução com quebra de simetria.

Além do parâmetro de separação ω buscou-se ajustar a fração de troca HF na região de curto alcance (SR) do funcional. Embora para o estudo de Oviedo *et al.* a inclusão de troca HF leve a melhorias sutis isso não é verdade quando se utiliza outros esquemas de otimização como o J_{gap} com quebra de simetria e os aqui propostos MHP e MMP com e sem quebra de simetria. Esta conclusão concorda com a especulação de Nénon *et al.*, agora confirmadas, de que menores valores de ω geralmente causam maiores desvios em relação ao CCSD(T). De forma resumida,

funcionais parametrizados com separação “completa” dos termos SR e LR que correspondem à ($\alpha = 0,0$ e $\beta = 1,0$) tiveram melhor desempenho em comparação ao LC-BLYP $_{\alpha=0.2,\beta=0.8}$ que introduz uma fração HF na parte SR.

Conclui-se que os novos esquemas de otimização de funcionais LRC fisicamente inspirados, MHP e MPP, são excelentes alternativas no estudo de propriedades elétricas e óticas de sistemas moleculares grandes que podem ter um desempenho congruente com métodos pós-HF computacionalmente mais caros. Os próximos passos na validação da metodologia é estudar sistemas π -conjugados com alternância do comprimento de ligação (BLA) diferente do PBT. Estes estudos estão sendo realizados no momento em duas outras classes de polímeros: o poliacetileno (PA) e o polidiacetileno (PDA). Estes sistemas são interessantes, pois veremos a performance das metodologias propostas de maneira isolada sem a inclusão de efeitos de quebra de simetria por se tratarem de típicas estruturas eletrônicas de camada fechada.

Um outro trabalho que se desdobrará a partir desta tese é a determinação do número de Abbe, uma quantidade tecnologicamente importante na manufatura de polímeros óticos com valores experimentais muito bem catalogados na literatura. Dentre estes podemos destacar o polímero CYTOP® que avaliaremos a metodologia não apenas para a polarizabilidade estática, mas também para sua variante dinâmica utilizando as linhas de Fraunhofer.

Capítulo 2: Efeitos de Solventes nas Propriedades Óticas Não-Lineares em Derivados de Azo-enaminonas

2.1 Caracterização do Problema

A busca por novos materiais para aplicações fotônicas encontrou em moléculas orgânicas estruturas altamente vantajosas superando, em muitos casos, os sistemas inorgânicos. Desde 1970, quando Davydov e colaboradores reportaram uma intensa geração de segundo harmônico (SHG do inglês *Second Harmonic Generation*) em compostos orgânicos,⁵⁹ esta classe de moléculas têm sido amplamente utilizadas para fins tecnológicos. Moléculas aromáticas dipolares possuindo um grupo doador de elétrons e um grupo aceptor de elétrons (D-A) em que um segmento conjugado é ligado nas extremidades por estes grupos D-A, são responsáveis pela alta não-linearidade óptica que surge da transferência de carga intramolecular (ICT) entre estes grupos de natureza oposta. Ainda hoje, estruturas orgânicas altamente insaturadas têm ganhado atenção especial, principalmente no sentido de otimizar a resposta não-linear de modo que seja gerado um grande momento de dipolo e altos valores de (hiper) polarizabilidades.

Materiais orgânicos são atualmente a matéria-prima para incontáveis estudos na área fotônica tanto teórico quanto experimental, tais como: transistores emissores de luz empregando polímeros com transferência de carga,⁶⁰ fotodiodos orgânicos para imageamento,⁶¹ células fotovoltaicas orgânicas com polímeros conjugados,⁶² absorção de dois fótons⁶³ e geração de segundo harmônico.⁶⁴ Uma classe interessante de moléculas orgânicas para aplicações na área de ONL são os derivados de enaminonas que apresentam o sistema conjugado N-C=C-C=O. Particularmente, dentro da classe das enaminonas, as azo-enaminonas que diferem das primeiras pela incorporação do grupo azo (R-N=N-R') ao esqueleto enaminona têm sido apontado como um composto estável e com deslocalização eletrônica assimétrica adequado para aplicações ONL.^{19,22} Estas moléculas foram sintetizadas a partir do acoplamento entre quinona diazidas e enaminonas alifáticas e os autores indicaram uma tendência para duas ligações de hidrogênio intramolecular com o grupo azo e uma estrutura planar do sistema azo-conjugado.^{19,65}

Devido ao efeito mesomérico dos substituintes acila e amino sobre a dupla ligação, enaminonas apresentam característica denominada de *push-pull* ou sistemas moleculares doador-aceptor que induz à uma polarização assimétrica aumentando as propriedades

quadráticas ONL. O efeito mesomérico implica na deslocalização dos elétrons π , polarizando os carbonos olefínicos e, assim, estabilizando a estrutura polarizada. Adicionalmente, o efeito mesomérico pode gerar a coexistência de isômeros conformacionais, impedindo rotações da ligação σ (aumento do caráter π nas ligações N-C e C-CO)⁶⁶ e/ou diminuindo a barreira de isomerização para os substituintes do fragmento olefínico⁶⁷ (menor caráter π -da ligação C=C). Como consequência, a interconversão de isômeros baseia-se na natureza dos substituintes que podem promover tensões estruturais ou aumentar a planaridade para as conjugações π .⁶⁸ Estudos sistemáticos têm mostrado que o aumento da conjugação pela adição de grupos funcionais com caráter doador-aceptor de elétrons nas extremidades da ponte de conjugação promovem o processo de transferência de carga. Estas modificações diminuem o *gap* HOMO-LUMO, aumentando a resposta não-linear destes sistemas moleculares. Consequentemente, as polarizabilidades e hiperpolarizabilidades podem ser moduladas pela modificação dos grupos D-A ligados à uma ponte conjugada abrindo espaço para o design de estruturas moleculares que aumentam a resposta ONL.

Em um estudo baseado na mesma classe de compostos, Kascheres reportou que a conjugação doador-aceptor em azo-enaminonas apresentam um valor bastante significativo para a primeira hiperpolarizabilidade molecular, β , baseado em cálculos semi-empíricos AM1. Em seu trabalho, Kascheres ressaltou que as azo-enaminonas se apresentam como uma classe promissora de moléculas para geração de segundo harmônico.⁶⁹ Além disto, Kascheres que baseou-se em cálculos estáticos utilizando o método Campo-Finito (FF), afirmou que a incorporação do grupo nitro (caráter aceitador de elétrons) em p-nitroazoenaminonas apresentam grandes valores de β e, portanto, são estruturas com alto potencial em ótica não-linear.⁶⁹ No presente trabalho, volta-se a atenção para as propriedades ONL dos cromóforos azo-enaminonas altamente polarizáveis, os quais não apresentam simetria com centro de inversão, logo podem exibir grandes respostas ONL de segunda ordem modulando seus substituintes. Atualmente, a síntese racionalizada de cromóforos para aplicações ONL são executadas com o intuito de amplificar a propriedade desejada como mostrado por Dudley, que estudou cromóforos de oligotiofeno conjugados para gerar seções transversais de absorção tanto linear quanto não-linear e este objetivo foi alcançado ao variar os grupos aceptor/doador ligados ao mesmo centro π .⁷⁰

Estudos dirigidos por modelagem molecular é uma tendência na síntese racional como descrito por Sharma e colaboradores, cujo método acelerou a identificação de potenciais polímeros com concordância quantitativa com as propriedades medidas.⁷¹ Seguindo esta

tendência, é proposta deste trabalho avaliar o impacto da orientação relativa de diferentes grupos doadores em isômeros conformacionais de p-nitro azo-enaminonas nas suas propriedades ONL, incluindo efeitos de solvente.

Fonseca e colaboradores, estudaram as propriedades ONL relacionadas às mesmas estruturas de p-nitro azo-enaminonas, onde foram calculadas as propriedades estáticas e dinâmicas em nível MP2/6-31G+p.^{4,21} Os autores avaliaram que efeitos de isomerização são mais pronunciáveis nas (hiper) polarizabilidades do que para os momentos de dipolo elétrico. Outro importante resultado discutido por Fonseca *et al.*, é que um aumento considerável nos valores para a primeira hiperpolarizabilidade para os isômeros *E* ocorre quando grupos com forte tendência à doação de densidade de carga são incorporados ao esqueleto p-nitro azo-enaminona. Resultados similares foram obtidos quando cálculos dinâmicos foram realizados e a inclusão de efeitos de dispersão de frequência influenciaram o processo de geração de segundo harmônico. Neste trabalho apenas o caso estático (frequência nula $\omega=0$) será estudado. As estruturas das azo-enaminonas foram modificadas com grupos doadores de diferente força relativa para obter uma estrutura ótima para ONL. Notadamente, os estudos anteriores não levaram em consideração os efeitos de solvente nas propriedades ONL dos derivados de azo-enaminona. As propriedades eletrônicas de sistemas orgânicos π -conjugados são altamente suscetíveis a mudanças, a depender da natureza das vizinhanças, de modo que a relativa polaridade dos solventes é um fator importante que pode afetar a (hiper) polarizabilidade. Muitos estudos teóricos e experimentais sobre os efeitos de solvente são realizados para avaliar a interferência do meio na estrutura eletrônica e propriedades de moléculas orgânicas.⁷²⁻⁷⁵

A polaridade do solvente é variada para incrementar as propriedades ONL selecionando uma faixa de constantes dielétricas que compreende o intervalo 1,0-46,7. Nominalmente, os cálculos foram realizados em clorofórmio ($\epsilon=4,7113$), tetrahidrofurano ($\epsilon=7,4257$), acetona ($\epsilon=20,493$), etanol (24,852), metanol ($\epsilon=32,613$), dimetil-sulfóxido ($\epsilon=46,826$) e também em fase gasosa. Para este fim, utilizou-se um modelo de solvente contínuo para simular a influência dos solventes nas propriedades eletrônicas das azo-enaminonas. Tratamentos completamente quânticos para um soluto em uma solução são computacionalmente inviáveis mas ainda, dentro de aproximações mecânico-quânticas, um método muito utilizado é o Modelo Contínuo Polarizável (PCM),⁷⁶ que descreve com relativo sucesso muitos processos NLO em fase líquida.⁷⁷⁻⁷⁹ Dentro deste modelo, o soluto é modelado como um sistema imerso em uma cavidade dielétrica tal que a interação soluto-solvente é blindado no operador Hamiltoniano para o soluto.⁸⁰ Apesar das aproximações utilizadas nos métodos PCM, a literatura tem

mostrado que o tratamento implícito dos efeitos de solvente prediz contrastes similares em comparação aos métodos explícitos, como reportado por Quertinmont e colaboradores.⁸¹ Os autores chamam a atenção para o fato de que modelos implícitos (PCM) serem adequados para descrever as variações nas respostas ONL dos chamados “*molecular switches*” e portanto, adequados para o estudo desenvolvido neste trabalho.

Resumidamente, foi calculado o momento de dipolo elétrico, a polarizabilidades linear e a primeira hiperpolarizabilidade incluindo interações com o meio dentro da aproximação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) para incluir efeitos de correlação eletrônica. Fonseca *et al.* verificaram a correlação eletrônica como um fator significativo nos estudos ONL de azobenzenos. Foi utilizado o conjunto de funções de base de Pople 6-31G+p e também o método numérico de Campo-Finito (FF) para avaliar as propriedades ONL. Além da correlação eletrônica, outros efeitos tais como dispersão de frequência e contribuição vibracional para as propriedades ONL não são consideradas neste trabalho, mas serão avaliadas em estudos subsequentes. O presente estudo deve apresentar resultados mais acurados frente às medidas experimentais uma vez que são, em geral, realizados em solução.⁸²⁻⁸⁴

Esta segunda parte da tese está segmentado da seguinte maneira: na seção 2.2 é apresentado um breve resumo dos principais aspectos teóricos envolvidos no desenvolvimento do projeto de doutorado. A seção 2.3 está reservado para maiores detalhes acerca da metodologia empregada. Na seção 2.4 são apresentados os resultados obtidos em no formato de gráficos sobre o efeito dos solventes nas propriedades ONL para os isômeros conformacionais *E* e *Z*. Finalmente serão apresentadas as principais conclusões sobre os resultados obtidos nos dois primeiros anos do período de doutoramento e os planos e perspectivas para ampliar o presente estudo incluindo outros efeitos aqui desprezados e em seguida, as principais referências consultadas para embasar o trabalho. No apêndice B e C são apresentados em forma de tabela os resultados descritos no Capítulo 2.

2.2 Fundamentação Teórica

2.2.1 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger

O operador hamiltoniano eletrônico de uma molécula poliatômica dentro da aproximação de Born-Oppenheimer em unidades atômicas dado pela Eq. (1) contém somente termos espaciais monoelétrônicos e bieletônicos. Muito frequentemente, a natureza de outros operadores torna difícil o tratamento das equações de autovalor e, portanto, é vantajoso criar um operador mais tratável removendo termos complicados do operador original. Usando autofunções e autovalores exatos do operador simplificado, é possível estimar autofunções e autovalores para o operador completo. A Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger é um método que viabiliza este tipo de tratamento. Como um caso geral, podemos escrever um operador \hat{A} qualquer da seguinte maneira,

$$\hat{A} = \hat{A}^{(0)} + \lambda \hat{V}, \quad (49)$$

em que $\hat{A}^{(0)}$ é o operador com soluções conhecidas, \hat{V} é a perturbação e λ é um parâmetro adimensional dentro do intervalo $[0,1]$. Expandindo as autofunções e autovalores do estado fundamental em série de Taylor em λ , obtêm-se,

$$\psi_0 = \psi_0^{(0)} + \lambda \left. \frac{\partial \psi_0^{(0)}}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} + \frac{1}{2!} \lambda^2 \left. \frac{\partial^2 \psi_0^{(0)}}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda=0} + \dots \quad (50)$$

e

$$a_0 = a_0^{(0)} + \lambda \left. \frac{\partial a_0^{(0)}}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} + \frac{1}{2!} \lambda^2 \left. \frac{\partial^2 a_0^{(0)}}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda=0} + \dots, \quad (51)$$

onde $a_0^{(0)}$ é autovalor de $\Psi_0^{(0)}$, o qual é a autofunção normalizada para o estado fundamental do operador $\hat{A}^{(0)}$. Para simplificar a notação podemos reescrever as Eqs. (50) e (51) da seguinte maneira,

$$\psi_0 = \psi_0^{(0)} + \lambda \psi_0^{(1)} + \lambda^2 \psi_0^{(2)} + \dots \quad (52)$$

e

$$a_0 = a_0^{(0)} + \lambda a_0^{(1)} + \lambda^2 a_0^{(2)} + \dots, \quad (53)$$

onde os sobrescritos n se refere à n -ésima correção para o termo de ordem zero. Desta maneira, o problema torna-se encontrar a solução para a seguinte equação,

$$\begin{aligned} & (\hat{A}^{(0)} + \lambda \hat{V}) |\Psi_0\rangle = a_0 |\Psi_0\rangle = \\ & = (\hat{A}^{(0)} + \lambda \hat{V}) \left| \Psi_0^{(0)} + \lambda \Psi_0^{(1)} + \lambda^2 \Psi_0^{(2)} + \dots \right\rangle \\ & = \left(a_0^{(0)} + \lambda a_0^{(1)} + \lambda^2 a_0^{(2)} + \dots \right) \left| \Psi_0^{(0)} + \lambda \Psi_0^{(1)} + \lambda^2 \Psi_0^{(2)} + \dots \right\rangle. \end{aligned} \quad (54)$$

Igualando termos de potência semelhante, obtemos as seguintes equações,

$$\hat{A}^{(0)} \left| \Psi_0^{(0)} \right\rangle = a_0^{(0)} \left| \Psi_0^{(0)} \right\rangle \quad (55a)$$

$$\hat{A}^{(0)} \left| \Psi_0^{(1)} \right\rangle + \hat{V} \left| \Psi_0^{(0)} \right\rangle = a_0^{(0)} \left| \Psi_0^{(1)} \right\rangle + a_0^{(1)} \left| \Psi_0^{(0)} \right\rangle \quad (55b)$$

$$\hat{A}^{(0)} \left| \Psi_0^{(2)} \right\rangle + \hat{V} \left| \Psi_0^{(1)} \right\rangle = a_0^{(0)} \left| \Psi_0^{(2)} \right\rangle + a_0^{(1)} \left| \Psi_0^{(1)} \right\rangle + a_0^{(2)} \left| \Psi_0^{(0)} \right\rangle, \quad (55c)$$

⋮

⋮

e assim sucessivamente para os termos de ordem superior. A Eq. (55a) é a solução de ordem zero que se pretende construir enquanto que a Eq. (55b) envolve duas incógnitas de primeira ordem, $\left| \Psi_0^{(1)} \right\rangle$ e $a_0^{(1)}$. Deve ser imposto que a função de onda seja normalizada, isto é, $\langle \Psi_0 | \Psi_0^{(0)} \rangle = 1$ e pelo uso da expansão (49) e normalização de $\Psi_0^{(0)}$, deve ser verdade que para qualquer ordem de correção, as funções de onda são ortonormalizadas, ou seja, $\langle \Psi_0^{(n)} | \Psi_0^{(0)} \rangle = \delta_{n0}$. Deve-se multiplicar à esquerda por $\Psi_0^{(0)}$ e integrar para se resolver as equações (54b)-(54c), e obtêm-se, por exemplo, para Eq. (54b),

$$\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{A}^{(0)} | \Psi_0^{(1)} \rangle + \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle = a_0^{(0)} \langle \Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(1)} \rangle + a_0^{(1)} \langle \Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(0)} \rangle. \quad (56)$$

Notando que $\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{A}^{(0)} | \Psi_0^{(1)} \rangle = \langle \Psi_0^{(1)} | \hat{A}^{(0)} | \Psi_0^{(0)} \rangle^*$ e usando as condições de ortogonalidade entre os auto-estados, obtemos a correção de primeira ordem para o autovalor,

$$a_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle. \quad (57)$$

A correção em primeira ordem para a função de onda $\Psi_0^{(1)}$ pode ser escrita como uma combinação linear de um conjunto completo de autofunções do operador modelo $\hat{A}^{(0)}$, isto é,

$\Psi_0^{(1)} = \sum_{i>0} c_i \Psi_i^{(0)}$. Para se determinar os coeficientes da expansão, multiplica-se à esquerda por $\Psi_j^{(0)}$ e integra-se para obter,

$$\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{A}^{(0)} | \Psi_0^{(1)} \rangle + \langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle = a_0^{(0)} \langle \Psi_j^{(0)} | \Psi_0^{(1)} \rangle + a_0^{(1)} \langle \Psi_j^{(0)} | \Psi_0^{(0)} \rangle$$

ou

$$\begin{aligned} \langle \Psi_j^{(0)} | \hat{A}^{(0)} | \sum_{i>0} c_i \Psi_i^{(0)} \rangle + \langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle \\ = a_0^{(0)} \langle \Psi_j^{(0)} | \sum_{i>0} c_i \Psi_i^{(0)} \rangle + a_0^{(1)} \langle \Psi_j^{(0)} | \Psi_0^{(0)} \rangle, \end{aligned} \quad (58)$$

e usando a ortonormalidade das funções de onda, simplifica-se da seguinte forma,

$$c_j a_j^{(0)} + \langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle = c_j a_0^{(0)}$$

ou

$$c_j = \frac{\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle}{a_0^{(0)} - a_j^{(0)}}, \quad (59)$$

que determina as correções de primeira ordem para os autovalores e procedendo de maneira análoga podemos obter correções de ordem superior, por exemplo, a correção de segunda ordem será,⁸⁵

$$a_0^{(2)} = \sum_{j>0} \frac{|\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle|^2}{a_0^{(0)} - a_j^{(0)}}. \quad (60)$$

2.2.2 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

Quando o operador genérico \hat{A} é o operador Hamiltoniano \hat{H} , Møller e Plesset propuseram escolhas para $\hat{A}^{(0)}$ e \hat{V} e seu método é normalmente apresentado com o acrônimo MPn onde n é a ordem na qual a perturbação é truncada, por exemplo, MP2, MP3 e etc.^{85,86} O método MP assume o Hamiltoniano modelo $\hat{H}^{(0)}$ como um somatório de operadores monoelétrônicos de Fock f_i , ou seja, o operador não interagente,

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^n f_i, \quad (61)$$

em que n é o número de funções de base. Além disto, funções de onda HF são adotadas como sendo a função de onda de ordem zero $\Psi_0^{(0)}$, que é um determinante de Slater formado por orbitais ocupados. Funções de onda não interagentes satisfazem soluções do tipo produto de Hartree, $\hat{H}^{(0)}\Psi_0^{(0)} = \sum_i^{ocup} \varepsilon_i \Psi_0^{(0)}$, onde as energias dos orbitais ε_i são autovalores do operador de Fock para cada orbital. Contudo, esta energia conta duas vezes a repulsão intereletrônica, de modo que o operador de correção \hat{V} deve representar o Hamiltoniano correto e através de perturbações melhorar a função de onda HF. Conseqüentemente, os autovalores devem ser a diferença entre a repulsão contada uma vez e a repulsão contada duas vezes. A perturbação será,

$$\hat{V} = \sum_i^{ocup} \sum_{j>i}^{ocup} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^{ocup} \sum_j^{ocup} \left(J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right), \quad (62)$$

onde J_{ij} e K_{ij} são os operadores de coulomb e de troca, respectivamente. Detalhes sobre estes operadores não serão abordados aqui mas uma excelente descrição é dada na referência³⁹. A energia HF é exatamente a correção em primeira ordem na teoria MP, e portanto, não traz nenhum avanço no sentido de melhorar as soluções. Conseqüentemente, deve-se considerar correções de ordem superior que não serão deduzidas aqui. A correção para energia de segunda ordem é,³⁹

$$a^{(2)} = \sum_{i,j>i}^{ocup} \sum_{a,b>a}^{virt} \frac{|(ij|ab) - (ia|jb)|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}, \quad (63)$$

em que i, j são orbitais ocupados e a, b são orbitais virtuais.

2.2.3 Propriedades Elétricas

A distribuição de densidade eletrônica determina todas as propriedades moleculares. Os chamados multipolos elétricos são decorrentes da distribuição heterogênea de densidade de carga. Em coordenadas cartesianas, o valor médio dos operadores de multipolo elétrico é obtido por⁸⁵

$$\langle \mathbf{x}^k \mathbf{y}^l \mathbf{z}^m \rangle = \sum_i^{\text{átomos}} Z_i x_i^k y_i^l z_i^m - \int \Psi(\vec{r}) \left(\sum_i^{\text{elétrons}} x_i^k y_i^l z_i^m \right) \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (64)$$

em que a soma de k, l e m determina a natureza do momento (0 = monopolo, 1 = dipolo, 2 = quadrupolo, etc.), Z_i é a carga nuclear do átomo i . O momento de monopólio é o mais simples

de se avaliar, pois só tem uma componente $k = l = m = 0$, tal que o operador se torna a identidade e independente do sistema de coordenadas,

$$\langle \mathbf{1} \rangle = \sum_i^{\text{átomos}} Z_i - N, \quad (65)$$

sendo N o número total de elétrons. O momento de monopolo é a diferença entre a soma das cargas nucleares e o número de elétrons, ou seja, é a carga total do sistema molecular. Para o momento de dipolo, existem três componentes possíveis, x, y ou z , a depender de qual valor k, l e m é não nulo e igual à unidade. São geralmente escritos como μ_x, μ_y e μ_z . Nos experimentos, é mais comum medir a magnitude total do momento de dipolo em vez de suas componentes individuais, μ , que é espacialmente invariante

$$\mu = \sqrt{(\mu_x)^2 + (\mu_y)^2 + (\mu_z)^2}. \quad (66)$$

O momento de dipolo indica a extensão em que cargas positivas e negativas são diferentemente distribuídas uma relação à outra, ou seja, indica a polarizabilidade geral da molécula. O dipolo elétrico permanente, μ_0 , corresponde ao momento de dipolo para uma molécula isolada no vácuo, geralmente computados em cálculos de estrutura eletrônica. Contudo, se um campo elétrico é aplicado nesta molécula, a distribuição de carga interage com este campo e surgirá um novo termo no Hamiltoniano alterando o momento de dipolo. A magnitude desta alteração por unidade de intensidade do campo elétrico é chamada de polarizabilidade elétrica, α ,⁸⁷

$$\alpha = \frac{\partial \mu}{\partial F}. \quad (67)$$

Tanto μ quanto F são grandezas vetoriais de modo que a polarizabilidade elétrica é um tensor de segunda ordem cujos elementos são obtidos por diferenciação da Eq. (64). A diferença entre o momento de dipolo permanente e o momento de dipolo na presença de um campo elétrico é denominado de momento de dipolo induzido. Experimentalmente, o momento de dipolo é medido através da variação energética da molécula quando exposta à um campo elétrico. Quando o campo é de baixa intensidade a variação da energia é linear e a inclinação da curva fornece o momento de dipolo. Em campos mais intensos, a mudança energética torna-se quadrática e o momento de dipolo torna-se proporcional à polarizabilidade. Para campos elétricos cada vez mais intensos, contribuições cúbicas começam a tomar lugar e essa mudança é que define a primeira hiperpolarizabilidade, β , um tensor de ordem 3.

Generalizando, a energia pode ser escrita como uma série de Taylor,

$$E(F) = E(0) + \left. \frac{\partial E}{\partial F} \right|_{F=0} \cdot F + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial F^2} \right|_{F=0} \cdot F^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{\partial^3 E}{\partial F^3} \right|_{F=0} \cdot F^3 + \dots$$

ou

(68)

$$E(F) = E_0 - \sum_i \mu_i F_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \beta_{ijk} F_i F_j F_k + \dots$$

Desta forma, as propriedades elétricas podem ser obtidas de derivadas (analíticas ou numéricas) da energia em relação ao campo aplicado. Neste trabalho, foi utilizado o método numérico do Campo Finito (FF) para calcular o momento de dipolo, a polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade dos derivados de azo-enaminonas na presença de um campo elétrico estático.

2.2.4 Método do Campo Finito

As propriedades elétricas foram computadas numericamente utilizando o método de Campo Finito a partir da diferenciação da energia total calculada na presença de diversos valores de campo elétrico estático. Os coeficientes da expansão (68), μ_i , α_{ij} e β_{ijk} são avaliados aplicando-se o campo elétrico com determinadas orientações. Por exemplo, ao se aplicar um campo elétrico de intensidade F e $2F$ nas direções $-x$ e $+x$, temos

$$E(F_x) = E_0 - \mu_x F_x - \frac{1}{2} \alpha_{xx} F_x^2 - \frac{1}{6} \beta_{xxx} F_x^3 + \dots, \quad (69a)$$

$$E(-F_x) = E_0 + \mu_x F_x - \frac{1}{2} \alpha_{xx} F_x^2 + \frac{1}{6} \beta_{xxx} F_x^3 + \dots, \quad (69a)$$

$$E(2F_x) = 2E_0 - 2\mu_x F_x - 2\alpha_{xx} F_x^2 - \frac{4}{3} \beta_{xxx} F_x^3 + \dots \quad (69c)$$

e

$$E(-2F_x) = -2E_0 + 2\mu_x F_x - 2\alpha_{xx} F_x^2 + \frac{4}{3} \beta_{xxx} F_x^3 + \dots \quad (69d)$$

Resolvendo o sistema de Eqs. (69) é possível obter expressões para os coeficientes da expansão (68). Operando desta maneira, o momento de dipolo (μ_x), a polarizabilidade linear (α_{xx}) e a primeira hiperpolarizabilidade (β_{xxx}) são dadas, respectivamente por,

$$\mu_x = \frac{8[E(-F_x) - E(F_x) + E(2F_x) - E(-2F_x)]}{12F_x}, \quad (70)$$

$$\alpha_{xx} = \frac{E(2F_x) + E(-2F_x) + 30E_0 - 16[E(F_x) + E(-F_x)]}{12F_x^2}, \quad (71)$$

$$\beta_{xxx} = -\frac{E(2F_x) + E(-2F_x) - 2[E(F_x) + E(-F_x)]}{2F_x^3}. \quad (72)$$

Termos cruzados podem ser obtidos aplicando-se campos elétricos em diferentes orientações.

2.3 Metodologia

Os derivados de azo-enaminonas estudados neste trabalho estão resumidos na **Figura 11**. Os isômeros *Z* e *E* são incluídos no estudo para avaliar os efeitos relativos dos isômeros nas propriedades ONL seguindo resultados experimentais onde sua coexistência é observada.¹⁸ Em um trabalho anterior relacionado com as mesmas estruturas, Fonseca e colaboradores concluíram que os isômeros *Z* são ligeiramente mais estáveis do que seus respectivos isômero *E* por uma diferença que no máximo chega a 3 kcal/mol empregando o mesmo nível de cálculo utilizado aqui.⁴ A força relativa dos grupos doadores é modificada substituindo as posições D, X e Y de tais isômeros e o grupos são apresentados na **Tabela 5**.

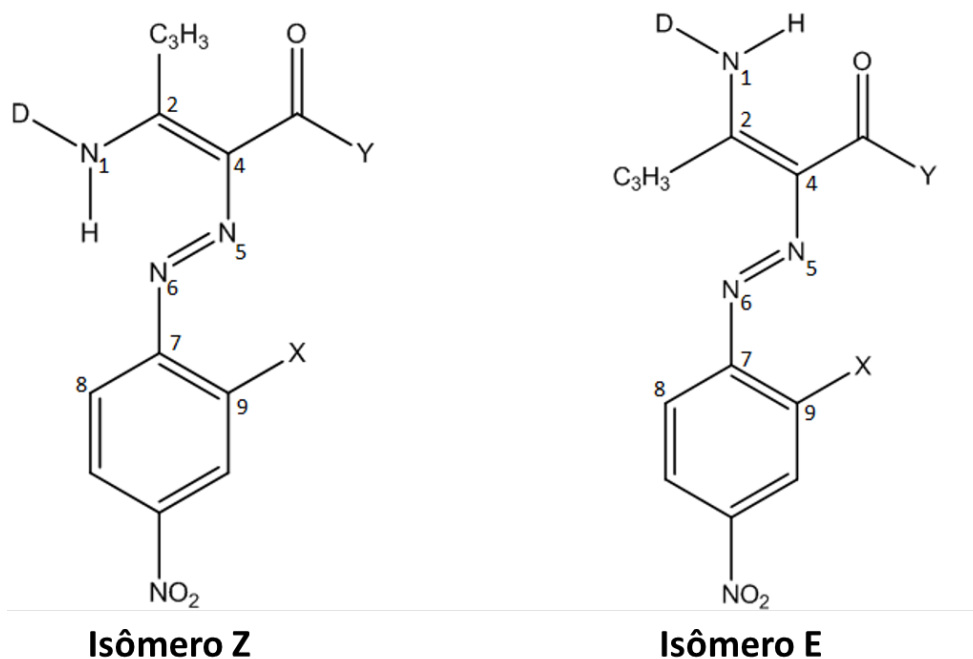


Figura 13. Estrutura geral dos isômeros de *p*-nitro azo-enaminonas estudadas neste trabalho.

Primeiramente, a geometria de todos os isômeros estudados aqui foi totalmente otimizada utilizando teoria de perturbação de Møller-Plesset em segunda ordem (MP2) e o conjunto de funções de base de Pople com valência dividida 6-31G(d). Na obtenção das propriedades elétricas o método MP2 também foi empregado para recuperar em algum grau a energia de correlação eletrônica (EC) usando o conjunto de funções de base utilizado foi 6-31G+p. Estudos teóricos sugerem que os efeitos de EC têm uma influência significativa nas (hiper)polarizabilidades como demonstrado por Champagne *et al.* que investigaram efeitos de funções de base e correlação eletrônica nas (hiper)polarizabilidades de sistemas de camada aberta.⁸⁸ Wergifosse e Champagne, por sua vez, mostraram que os métodos SDQ-MP4 e CCSD raramente melhoram a primeira hiperpolarizabilidade frente ao método MP2 para sistemas π -conjugados.⁸⁹ Outro estudo importante foi desenvolvido por Sim *et al.* Este grupo de pesquisadores mostrou que para p-nitroanilina a EC provoca mudanças consideráveis nas respostas ONL esperadas.⁹⁰

Para incluir os efeitos de diferentes solventes nas geometrias, os cálculos de otimização foram executados dentro do modelo Contínuo Polarizável usando o formalismo de equação integrada (IEF-PCM) para simular a presença de clorofórmio, tetrahidrofurano (THF), acetona, etanol, metanol, dimetil-sulfóxido (DMSO) além da fase gasosa.

Tabela 5. Substituintes e rótulos dos isômeros de azo-enaminona apresentados na Figura 1.

Compostos	Substituintes		
	D	X	Y
1A	H	OH	CH ₃
2B	CH ₃	OH	CH ₃
1C	C(CH ₃) ₃	OH	CH ₃
2A	H	H	CH ₃
2B	CH ₃	H	CH ₃
2C	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃
3A	H	OH	OCH ₂ CH ₃
3B	CH ₃	OH	OCH ₂ CH ₃
3C	C(CH ₃) ₃	OH	OCH ₂ CH ₃
4A	H	H	OCH ₂ CH ₃
4B	CH ₃	H	OCH ₂ CH ₃
4C	C(CH ₃) ₃	H	OCH ₂ CH ₃

Os expoentes de funções extras do tipo p foram adicionados nos átomos mais pesados com os seguintes valores: $\zeta_p = 0,03$ nos átomos de carbono, $\zeta_p = 0,04$ nos átomos de nitrogênio e

$\zeta_p = 0,07$ nos átomos de oxigênio.^{4,20} Esta escolha de expoentes para as funções tipo p em cada átomo pesado foi determinado em nível HF, seguindo a mesma estratégia de Fonseca e colaboradores impondo a maximização da primeira hiperpolarizabilidade.⁴ Este procedimento é justificável, pois os cálculos das hiperpolarizabilidades são mais difíceis de convergir do que a polarizabilidade linear.^{88,91}

Os cálculos para obtenção das propriedades estáticas, momento de dipolo permanente (μ_i), polarizabilidade linear (α_{ii}) e primeira hiperpolarizabilidade (β_{ijk}) foram realizados numericamente através do método de FF.⁹² Dentro do método FF a escolha da intensidade do campo elétrico deve ser feita adequadamente para garantir a estabilidade numérica dos resultados. Aqui, foram utilizados valores positivos e negativos de intensidade de campo que engloba valores da ordem de $F = 0.001$ a.u. (1 a.u. de campo elétrico = 5.1422×10^{11} V.m⁻¹). As cargas atômicas parciais foram calculadas usando o procedimento CHELPG no nível MP2/6-31G+p. Neste trabalho, todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados usando o pacote comercial Gaussian09.⁹³

Busca-se aqui avaliar o impacto de diferentes solventes nas propriedades elétricas dos derivados de azo-enaminonas, com atenção especial às propriedades normalmente medidas experimentalmente como a magnitude do momento de dipolo,

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}, \quad (73)$$

a polarizabilidade linear média,

$$\langle \alpha \rangle = \frac{(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})}{3}, \quad (74)$$

a componente vetorial da primeira hiperpolarizabilidade ao longo do momento de dipolo,

$$\beta_{vec} = \sum_i \frac{\beta_i \mu_i}{\mu}, [i = x, y, z] \quad (75)$$

onde $\beta_i = \sum_k \beta_{ikk}$ [$k = x, y, z$]. A componente β_{vec} é a quantidade medida em experimentos de geração de segundo harmônico induzido por campo elétrico (EFISH)^{94,95} ou espalhamento Hiper-Rayleigh (HRS)⁹⁶ o que a torna uma importante propriedade para moléculas ONL.

Outra quantidade interessante é a primeira hiperpolarizabilidade intrínseca,

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}. \quad (76)$$

Note que $\beta_{vec}/\beta_{tot} = \cos\theta$, onde θ é o ângulo entre o vetor formado pela componente β_{vec} e o vetor de momento de dipolo.

O valor de β_{tot} pode ser usado para estimar a transferência de carga entre os grupos doadores e aceptores em sistemas *push-pull*. Para moléculas com fortes grupos D-A, transferência de carga intramolecular tem caráter unidirecional e paralelo ao momento de dipolo molecular, de modo que uma das componentes é responsável por quase toda a resposta ONL, o que aproxima os valores de β_{vec} e β_{tot} .⁹⁷ Isto implica que a razão β_{vec}/β_{tot} indica quais moléculas apresentam uma máxima deslocalização de carga quando $\beta_{vec}/\beta_{tot} \rightarrow 1$.⁹⁸

Este trabalho objetiva a avaliação da dependência estrutural das propriedades ONL e o impacto do meio solvatado em que se encontra, com o intuito de otimizar especialmente a primeira hiperpolarizabilidade de derivados de azo-enaminona. Para este propósito, é assumido que a única contribuição para a hiperpolarizabilidade é exclusivamente eletrônica tal que os resultados aqui apresentados incluem somente cálculos dentro do limite estático sem efeitos de dispersão.

2.4 Resultados e Discussões

2.4.1 Geometria Molecular

Os parâmetros geométricos otimizados utilizando o nível de cálculo MP2/6-31G(d) são listados na **Tabela 6** para alguns isômeros *E* e *Z*. Estes parâmetros geométricos foram selecionados para estimar as mudanças nos comprimentos de ligação e deformações angulares no esqueleto π -conjugado causadas por diferentes grupos doadores-aceptores envolvidos em solventes de diferente polaridade. Para evitar a proliferação de resultados tornando as tabelas muito extensas é reservado à **Tabela 6** somente os resultados obtidos para os casos extremos, ou seja, fase gasosa e em DMSO. Os resultados restantes são apresentados no Apêndice B.

Indo de moléculas do tipo-1 para moléculas do tipo-2 e também, do tipo-3 para o tipo-4 a principal diferença é que o primeiro par possui um grupo hidroxila OH substituído no anel aromático. Outras diferenças são as substituições de um dos hidrogênios no grupo amina (N1HD) por grupos alquila (metila e t-butila). Da **Tabela 6**, nota-se que a maioria dos comprimentos de ligação não se modificou significativamente seja pelo solvente ou por efeitos isoméricos. As mudanças mais evidentes estão nas ligações C4-N5 e N5-N6, especialmente em

fase gasosa. Por exemplo, indo do isômero **1CE** para **1CZ**, estas diferenças são +0,016Å, -0,009Å em fase gás, respectivamente, enquanto que em DMSO as diferenças são +0,007Å e -0,007Å. De maneira semelhante, todas as ligações não foram afetadas de maneira concisa ao trocar os grupos doadores na ponte π , com exceção da ligação C7-C9.

Tabela 6. Resultados MP2/6-31G(d) para os parâmetros geométricos otimizados: comprimentos de ligação (em Å), ângulos diedros (em graus), energia total relativa entre o isômero Z e E (em kcal/mol).

	Gás												
	1A _E	1C _E	2A _E	2C _E	4B _E	4C _E	1A _Z	1C _Z	2A _Z	2B _Z	2C _Z	4B _Z	4C _Z
d(N ₁ C ₂)	1,335	1,338	1,336	1,336	1,340	1,342	1,335	1,335	1,334	1,333	1,334	1,338	1,337
d(C ₂ C ₃)	1,499	1,499	1,499	1,499	1,499	1,502	1,491	1,501	1,501	1,501	1,501	1,502	1,504
d(C ₂ C ₄)	1,411	1,432	1,410	1,427	1,414	1,416	1,411	1,428	1,411	1,422	1,428	1,414	1,420
d(C ₄ N ₅)	1,384	1,377	1,385	1,380	1,379	1,381	1,384	1,361	1,374	1,368	1,367	1,367	1,365
d(N ₅ N ₆)	1,299	1,304	1,289	1,291	1,289	1,290	1,291	1,313	1,297	1,301	1,303	1,300	1,301
d(N ₆ C ₇)	1,406	1,406	1,422	1,420	1,423	1,421	1,407	1,402	1,417	1,414	1,413	1,416	1,414
d(C ₇ C ₈)	1,407	1,407	1,402	1,402	1,401	1,401	1,407	1,407	1,404	1,402	1,402	1,401	1,401
d(C ₇ C ₉)	1,424	1,424	1,405	1,406	1,406	1,406	1,423	1,424	1,405	1,405	1,405	1,405	1,405
(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	-0,005	-0,002	0,057	0,208	-0,002	2,566	0,000	-0,001	0,013	2,779	-7,59	7,275	8,039
(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	0,056	0,016	0,111	-0,011	0,053	20,80	0,000	-0,034	0,001	0,282	-2,17	1,671	1,128
ΔE	1,07	1,75	1,29	2,02	2,93	3,32	-	-	-	-	-	-	-
	DMSO												
	1A _E	1C _E	2A _E	2C _E	4B _E	4C _E	1A _Z	1C _Z	2A _Z	2B _Z	2C _Z	4B _Z	4C _Z
d(N ₁ C ₂)	1,325	1,327	1,327	1,329	1,321	1,332	1,325	1,327	1,325	1,325	1,327	1,327	1,329
d(C ₂ C ₃)	1,498	1,501	1,498	1,501	1,498	1,501	1,498	1,491	1,500	1,491	1,500	1,501	1,503
d(C ₂ C ₄)	1,423	1,433	1,421	1,432	1,426	1,427	1,423	1,438	1,421	1,432	1,436	1,424	1,421
d(C ₄ N ₅)	1,378	1,373	1,379	1,376	1,373	1,375	1,378	1,366	1,370	1,365	1,364	1,362	1,360
d(N ₅ N ₆)	1,301	1,306	1,289	1,296	1,293	1,296	1,301	1,313	1,298	1,303	1,304	1,304	1,305
d(N ₆ C ₇)	1,407	1,405	1,422	1,416	1,420	1,416	1,407	1,402	1,416	1,412	1,4105	1,413	1,411
d(C ₇ C ₈)	1,407	1,407	1,403	1,403	1,403	1,403	1,407	1,407	1,402	1,403	1,403	1,403	1,403
d(C ₇ C ₉)	1,423	1,425	1,406	1,406	1,406	1,406	1,423	1,423	1,406	1,406	1,406	1,406	1,406
(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	0,000	1,691	0,080	-20,68	0,002	17,56	0,000	-0,013	0,001	11,17	-13,50	4,751	-1,32
(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	-0,001	-21,74	0,146	-21,67	0,045	21,57	0,001	-0,038	0,003	2,35	-4,14	2,555	1,350
ΔE	1,82	1,79	2,09	1,78	4,01	2,99	-	-	-	-	-	-	-

A ligação C7-C9 é maior nas moléculas de tipo 2 e 4 do que nos tipos 1 e 3. Isto ocorre principalmente devido à conjugação entre o substituinte X e o anel que ocorre quando o grupo X possui orbitais vazios ou semipreenchidos de tamanho adequado e com simetria disponível para se sobrepor aos orbitais π do anel, que é o caso do átomo de oxigênio no grupo OH.⁹⁹ Como resultado, a presença do grupo doador OH na posição X aumenta a densidade eletrônica no anel, aumentando o caráter *s* do orbital hibridizado do átomo C9 usado na ligação σ com o OH. Por outro lado, isto acarreta no aumento do caráter *p* dos dois outros orbitais híbridos do átomo C9 o que aumenta o comprimento das ligações adjacentes (C7C9). Indo do tipo 3 para o 4, a principal substituição se dá na posição Y ao grupo carbonila um grupo metóxi-etano (OCH₂CH₃) é inserido. Inspecionando os comprimentos de ligação e os ângulos diedros, nota-se que estas estruturas mantêm uma planaridade e que as distâncias são pouco afetadas pelo solvente. A principal exceção está nas moléculas da classe **CE**, seja do tipo 1, 2 ou 4, onde uma torção acentuada na estrutura ocorreu em relação ao plano que contém o anel p-nitrobenzeno. Verifica-se a partir da **Tabela 6** que para os isômeros **2CE** e **2CZ**, ambos em DMSO, o ângulo

diedro C7C9N6N5 foi torcido em $-20,68^\circ$ e $-13,50^\circ$, respectivamente. Para o diedro N6N5C4C2, a molécula mais torcida foi o isômero **4CE** com $21,27^\circ$ e $20,80^\circ$ em DMSO fase gás, respectivamente. Diferentemente do caso **2C** onde ambos isômeros sofreram uma torção quando solvatado por DMSO, o isômero **4CZ** não foi afetado na mesma intensidade (somente $1,35^\circ$). Nota-se que a ausência do grupo OH fez com que estas moléculas (**2C** e **4C**) tencionassem e podemos esperá-las exibindo um valor relativamente baixo de momento de dipolo frente seus análogos com grupo OH (**1C** e **3C**). Estas mudanças nos ângulos diedro descritas acima vão de encontro com maiores desvios quadrático médio das posições atômicas (rmsd) em relação à fase gasosa para as moléculas **1CE** e **2CE** como apresentados na **Tabela 7**.

Tabela 7. Valores de rmsd (em Å) comparando a geometria otimizada de cada composto em diferentes solventes com as geometrias obtidas em fase gasosa.

Compostos	Solvente					
	Clorofórmio $\epsilon = 4,71$	THF $\epsilon = 7,42$	Acetona $\epsilon = 20,49$	Etanol $\epsilon = 24,85$	Metanol $\epsilon = 32,61$	DMSO $\epsilon = 46,70$
1AE	0,0103	0,0124	0,0150	0,0154	0,0157	0,0161
1AZ	0,0077	0,0090	0,1005	0,0107	0,0109	0,0107
1BE	0,0114	0,0132	0,0155	0,0161	0,0161	0,0164
1BZ	0,0087	0,0095	0,0103	0,0103	0,0104	0,0105
1CE	0,5959	0,6033	0,6124	0,6131	0,6142	0,6150
1CZ	0,0088	0,0103	0,0121	0,0117	0,0122	0,0124
2AE	0,4946	0,4999	0,5081	0,0209	0,0204	0,0206
2BZ	0,0077	0,0088	0,0100	0,0101	0,0102	0,0104
2BE	0,0180	0,0205	0,0227	0,0229	0,0232	0,0234
2BZ	0,0990	0,1514	0,1742	0,1742	0,1772	0,1792
2CE	0,7003	0,7132	0,7351	0,7370	0,7393	0,7404
2CZ	0,0867	0,0994	0,1264	0,1279	0,1301	0,1351
3AE	0,0159	0,0183	0,0213	0,0216	0,0219	0,0022
3AZ	0,0100	0,0110	0,0123	0,0124	0,0126	0,0127
3BE	0,0127	0,0149	0,0177	0,0181	0,0184	0,0188
3BZ	0,0090	0,0097	0,0098	0,0099	0,0100	0,0101
3CE	0,0111	0,0124	0,0137	0,0138	0,0139	0,0141
3CZ	0,0064	0,2130	0,0088	0,0089	0,0091	0,0094
4AE	0,0062	0,0077	0,0105	0,0108	0,0112	0,0115
4AZ	0,0154	0,0190	0,0239	0,0245	0,0251	0,0258
4BE	0,0057	0,0068	0,0083	0,0084	0,0086	0,0088
4BZ	0,0857	0,0932	0,1051	0,1073	0,1103	0,1130
4CE	0,1355	0,1668	0,2288	0,2319	0,2357	0,2395
4CZ	0,0685	0,0758	0,0876	0,1529	0,1544	0,1562

Estas moléculas apresentaram as maiores torções com valores de rmsd de 0,615 e 0,740, respectivamente em DMSO. A molécula **4CE** também apresentou um valor considerável de rmsd de 0,239 devido à torção no diedro C7C9N6N5 igual a $17,56^\circ$ quando solvatado por

DMSO. Os valores rmsd foram obtidos sobrepondo a respectiva molécula em DMSO com sua versão isolada na fase gás. Voltando à **Tabela 6**, as energias relativas MP2 de cada isômero são listadas. Estes valores foram computados tomando a diferença entre as energias MP2/6-31G+p do isômero *Z* e seu correspondente *E*. Os isômeros *Z* são ligeiramente mais estáveis para qualquer grupo molecular e são mais estabilizados quando em solução, principalmente em DMSO, onde os maiores valores de ΔE foram obtidos. Para entender a relativa estabilidade dos isômeros *Z* em relação aos isômeros *E*, deve-se notar que embora ambas estruturas possam estabelecer duas ligações de hidrogênio, os isômeros *Z* apresentam a interação N1-H \cdots N6 que inibe a rotação em torno da ligação C2C4 tornando a conformação *Z* preferencial. Embora a deslocalização dos elétrons π possa sugerir uma rotação facilitada em torno de C2C4, que levaria ao conformero *E*, a ligação de hidrogênio impõe uma pequena barreira à esta rotação.

2.4.2 Cargas e Momento de Dipolo

Os resultados MP2/6-31G+p para o momento de dipolo μ , são apresentados na **Figura 12**, mostrando como varia o módulo de μ em função ao aumento da constante dielétrica do solvente. A partir da **Figura 12** nota-se que para qualquer classe de moléculas aquelas com conformação *E* apresenta os maiores valores de μ relação ao seu respectivo diastereoisômero *Z*. Esta observação é uma consequência da natureza unidirecional da polarização dos elétrons π presente nos isômeros *E*, o que aumenta o vetor de dipolo elétrico (maior separação de cargas).

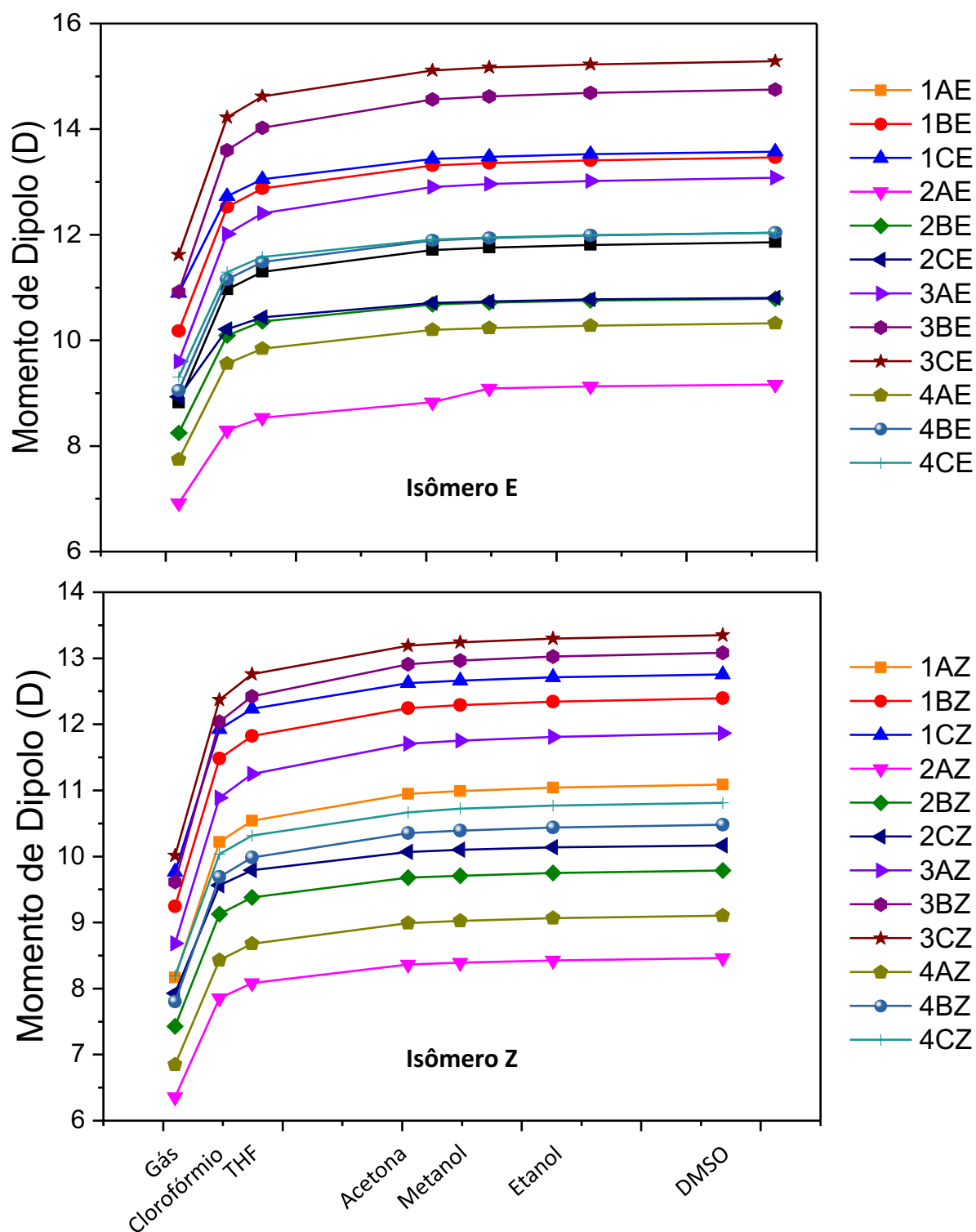


Figura 14. Resultados MP2/6-31+G para o momento de dipolo μ (em D) em função do solvente. Resultados obtidos usando a geometria otimizada no nível MP2/6-31G+p.

Na **Figura 12**, os resultados mostram que os isômeros do tipo-3 têm os valores de μ devido a presença de grupos doadores mais fortes no nitrogênio amínico e a formação de um éster na posição Y, o que intensifica a capacidade doadora de carga. Em geral, em um dado solvente, as

moléculas apresentam um incremento nos valores de μ quando o caráter doador é aumentado. Como ilustração, usando o exemplo descrito, todas as moléculas **3B** e **3C** exibem valores de μ maiores que as moléculas **1B** e **1C**. Isto ocorre devido ao caráter doador mais pronunciado do grupo -O-(C=O)-R na posição Y para as moléculas do tipo-3. Por outro lado, para moléculas do tipo-1 um grupo -(C=O)-R está presente na posição Y, o que desativa (caráter aceptor) a ponte π -conjugada. Apesar de que os isômeros de tipo-4 também apresentam o grupo éster na posição Y, eles não possuem o grupo OH como nas estruturas de tipo-3. Assim, para a última classe de moléculas os valores de μ para os isômeros **Z[E]** são 29%[26%], 24%[22%] e 23%[26%] maiores em média (isto é, média para todos os solventes) para as razões **3AZ[E]/4AZ[E]**, **3BZ[E]/4BZ[E]** e **3CZ[E]/4CZ[E]**, respectivamente. Com relação aos efeitos de solvente no momento de dipolo, a polaridade relativa teve um papel muito significativo. Por exemplo, o aumento médio de μ para os isômeros **Z[E]** devido à presença de clorofórmio, THF, acetona, etanol, metanol e DMSO são da ordem de 23%[22%], 27%[25%], 31%[29%], 32%[30%], 32%[31%] e 34%[31%], respectivamente. A partir deste crescimento médio nos valores de μ e da **Figura 12**, observa-se claramente que o momento de dipolo praticamente satura em etanol e, portanto, não são significativamente mais afetados por solventes mais polares. Anteriormente foi apontado de antemão, que todas as moléculas de tipo-1 apresentariam maiores valores de μ relação às de tipo-2 (e o mesmo para o tipo-3 em relação ao 4) devido à presença do grupo doador na posição X para o tipo-1 e 3. Este resultado foi verificado nos dados apresentados na **Figura 12**. Os isômeros **Z** de tipo-1 e tipo-3 exibem duas ligações de hidrogênio intramoleculares relativamente favoráveis com o nitrogênio de hibridização sp^3 no fragmento N1DH...O=R com o oxigênio do fragmento OH...N5, formando um arranjo cíclico de seis membros aumentando a planaridade de todo o sistema. Esta habilidade para interagir via ligações de hidrogênio, faz com que a ponte conjugada alinhe-se, dando origem à valores maiores de momento de dipolo.

Todas as propriedades elétricas estudadas aqui, μ , $\langle\alpha\rangle$, β dependem da transferência de carga intramolecular (ICT) e, portanto, uma análise de cargas torna-se útil na análise sobre tendências de ICT. Foi estudada a separação de cargas computando as cargas atômicas CHELPG, segmentando os sistemas moleculares em três partes: a parte doadora [(DN1H)(CH₃)C2C4(COY)], a ponte π -conjugada [N5N6ArX] e a parte aceptor [NO₂]. Os resultados obtidos para distribuição de cargas CHELPG estão apresentados na **Tabela 8**. A partir da **Tabela 8**, verifica-se que uma separação significativa de cargas ocorre nos dois isômeros. A parte doadora exibe uma carga líquida positiva enquanto que o grupo aceptor nitro

retém boa parte da carga negativa como mostrado no mapa de potencial eletrostático na **Figura 13** apenas para os casos extremos, DMSO e fase gasosa. Note que para moléculas com os maiores valores de (tipo-3) elas apresentam uma menor concentração de cargas ao longo da ponte π -conjugada indicando uma maior separação de cargas, logo aumentando a ICT. Os resultados para as cargas CHELPG complementa as tendências observadas para os momentos de dipolo, isto é, maior tendência para ICT é alcançada para isômeros com grupos doadores mais fortes. Resultados similares foram discutidos por Marcano e colaboradores¹⁰⁰, para o cromóforo 4,5-dicianimidazola quando modificaram a força do grupo aceptor ligado à este sistema insaturado.

Tabela 8. Distribuição de cargas CHELPG sobre os grupos funcionais para os isômeros E e [Z] em fase gás e DMSO. As cargas foram somadas sobre todos átomos de cada parte da molécula: A região doadora ((DN₁H)(CH₃)C₂C₄(COY)), a ponte π -conjugada (N₅N₆ArX) e a região aceptor (NO₂). As cargas CHELPG foram calculadas no nível MP2/6-31G+p.

	GAS		
	(DN ₁ H)(CH ₃)C ₂ C ₄ (COY)	N ₅ N ₆ (ArX)	NO ₂
1A	0,216 [0,223]	-0,092 [-0,108]	-0,124 [-0,115]
1B	0,220 [0,281]	-0,089 [-0,158]	-0,131 [-0,128]
1C	0,248 [0,292]	-0,117 [-0,164]	-0,131 [-0,128]
2A	0,228 [0,257]	-0,089 [-0,125]	-0,140 [-0,133]
2B	0,233 [0,300]	-0,091 [-0,157]	-0,142 [-0,143]
2C	0,263 [0,309]	-0,111 [-0,157]	-0,143 [-0,152]
3A	0,156 [0,162]	-0,034 [-0,040]	-0,122 [-0,122]
3B	0,162 [0,197]	-0,035 [-0,061]	-0,127 [-0,136]
3C	0,198 [0,226]	-0,063 [-0,088]	-0,135 [-0,138]
4A	0,189 [0,204]	-0,044 [-0,070]	-0,145 [-0,134]
4B	0,213 [0,155]	-0,062 [-0,137]	-0,151 [-0,155]
4C	0,223 [0,271]	-0,088 [-0,114]	-0,134 [-0,157]
	DMSO		
	(DN ₁ H)(CH ₃)C ₂ C ₄ (COY)	N ₅ N ₆ (ArX)	NO ₂
1A	0,269 [0,281]	-0,105 [-0,121]	-0,164 [-0,160]
1B	0,274 [0,354]	-0,104 [-0,181]	-0,170 [-0,173]
1C	0,286 [0,350]	-0,126 [-0,172]	-0,160 [-0,178]
2A	0,275 [0,307]	-0,092 [-0,127]	-0,183 [-0,180]
2B	0,287 [0,366]	-0,097 [-0,168]	-0,190 [-0,198]
2C	0,346 [0,373]	-0,158 [-0,169]	-0,189 [-0,204]
3A	0,213 [0,232]	-0,057 [-0,070]	-0,156 [-0,162]
3B	0,233 [0,281]	-0,059 [-0,103]	-0,174 [-0,178]
3C	0,270 [0,302]	-0,095 [-0,122]	-0,175 [-0,180]
4A	0,431 [0,282]	-0,248 [-0,095]	-0,183 [-0,187]
4B	0,287 [0,370]	-0,092 [-0,180]	-0,194 [-0,190]
4C	0,327 [0,337]	-0,140 [-0,138]	-0,187 [-0,199]

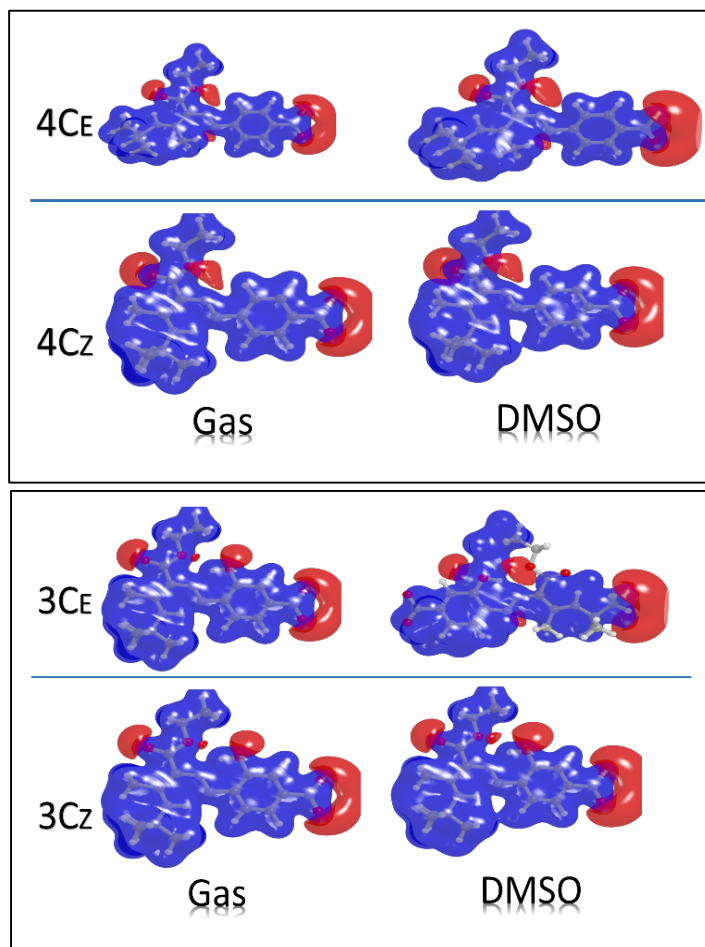


Figura 15. Mapa de potencial eletrostático (isovalor de 0,05 a.u.) em fase gás e em DMSO. Painel superior mostra os resultados para a classe 4C para os isômeros E e Z. Painel inferior mostra os resultados para a classe 3C para os isômeros E e Z.

2.4.3 Orbitais de Fronteira e Gap HOMO-LUMO

O gap de energia entre os orbitais moleculares HOMO-LUMO é apresentado na **Figura 14** para ambos isômeros em função dos solventes. Baixos valores de gap HOMO-LUMO é um dos parâmetros utilizados para melhorar as propriedades ONL. Moléculas com baixa diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO são mais polarizáveis que moléculas com valores mais altos.¹⁰¹ Modificações estruturais e inclusão de solventes são duas maneiras de diminuir o gap energético HOMO-LUMO. Isto é observado para todos os derivados independente do conformero indo de solventes menos polares (clorofórmio) até os mais polares (DMSO) onde o gap HOMO-LUMO diminuiu saturando aproximadamente em acetona.

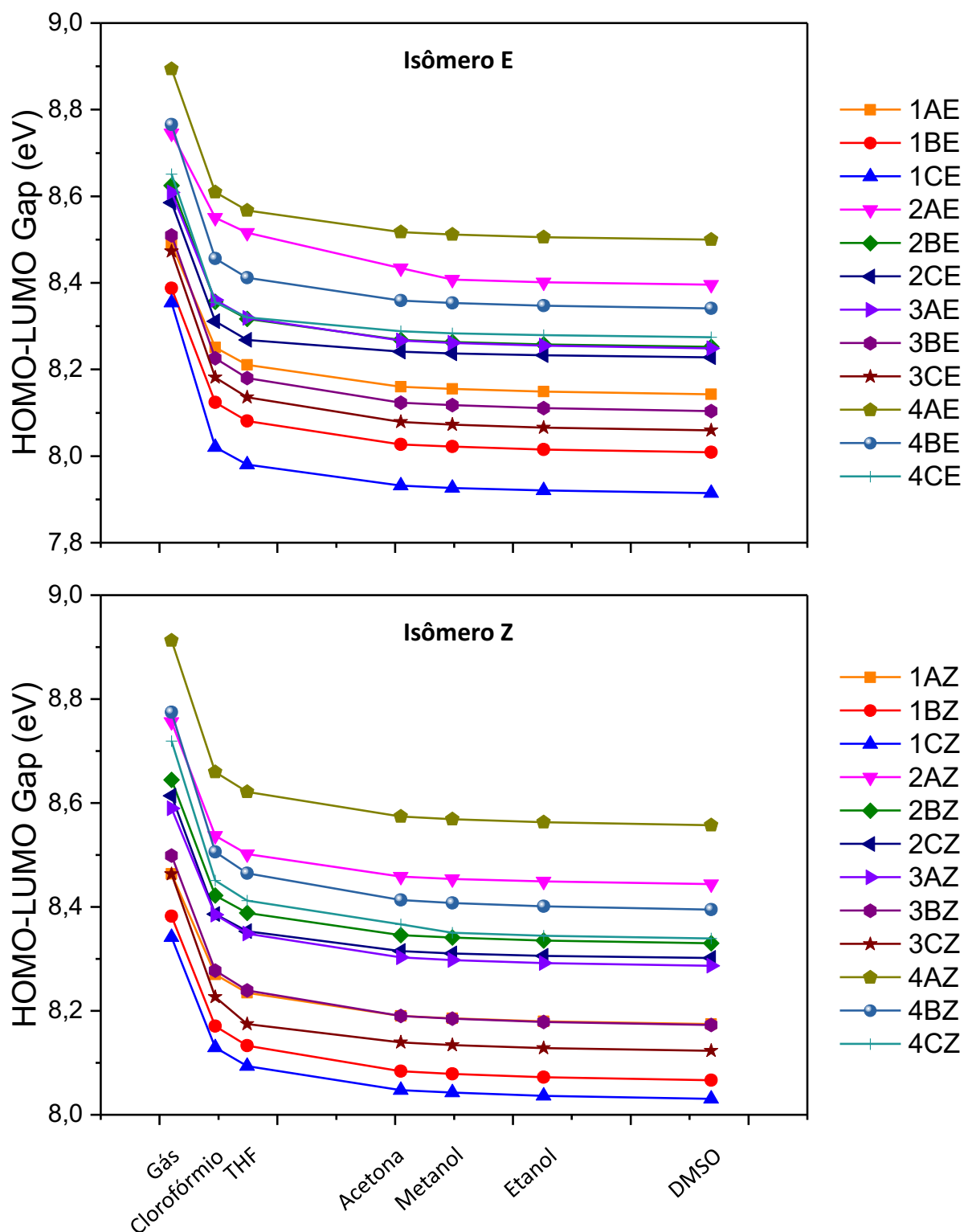


Figura 16. Resultados MP2/6-31G+p para o gap energético entre os orbitais de fronteira HOMO-LUMO (em eV) para os isômeros E e Z em função do solvente.

Entretanto, apesar da clara diminuição do gap de energia, a diminuição não ultrapassou 0,5eV indicando que esta quantidade não é fortemente influenciada pelos solventes. Além disto, é importante ressaltar que o gap de energia é apenas um dos vários parâmetros afetam as

propriedades ONL em cromóforos orgânicos como o comprimento do sistema π -conjugado e o momento de dipolo de transição entre o estado fundamental e estados excitados.⁹⁷ Os solventes diminuíram o gap HOMO-LUMO variando muito pouco após o etanol, como pode ser verificado na **Figura 14**, seja para o isômero *E* ou *Z*, dando indícios de moléculas em solventes muito polares devem exibir os maiores valores de (hiper) polarizabilidade. O efeito relativo do clorofórmio em relação à fase gás para os isômeros *E*[*Z*] em média, foi de diminuir os valores do gap em 3.2% [2.6%], por exemplo. No entanto, os efeitos isoméricos são quase negligenciáveis. Por exemplo, os isômeros *E* apresentam em média, valores 0,07% maiores do que seu correspondente *Z* em fase gás, 0,6% em clorofórmio, 0,7% in THF, 0,8% em acetona, 0,7% em etanol, 0,7% em metanol e 0,7% em DMSO. Além disso, determinou-se a distribuição dos orbitais moleculares de fronteira para algumas azo-enaminonas (aquelas com menor gap) usando o nível de cálculo MP2/6-31G+p como mostrado na **Figura 15**, descrevendo apenas as classes de moléculas **3C** e **4C**. O gráfico de superfícies dos orbitais moleculares HOMO e LUMO pode mostrar alguma tendência sobre o processo ICT, que é um dos parâmetros geralmente utilizar para ajustar propriedades ONL.¹⁰²

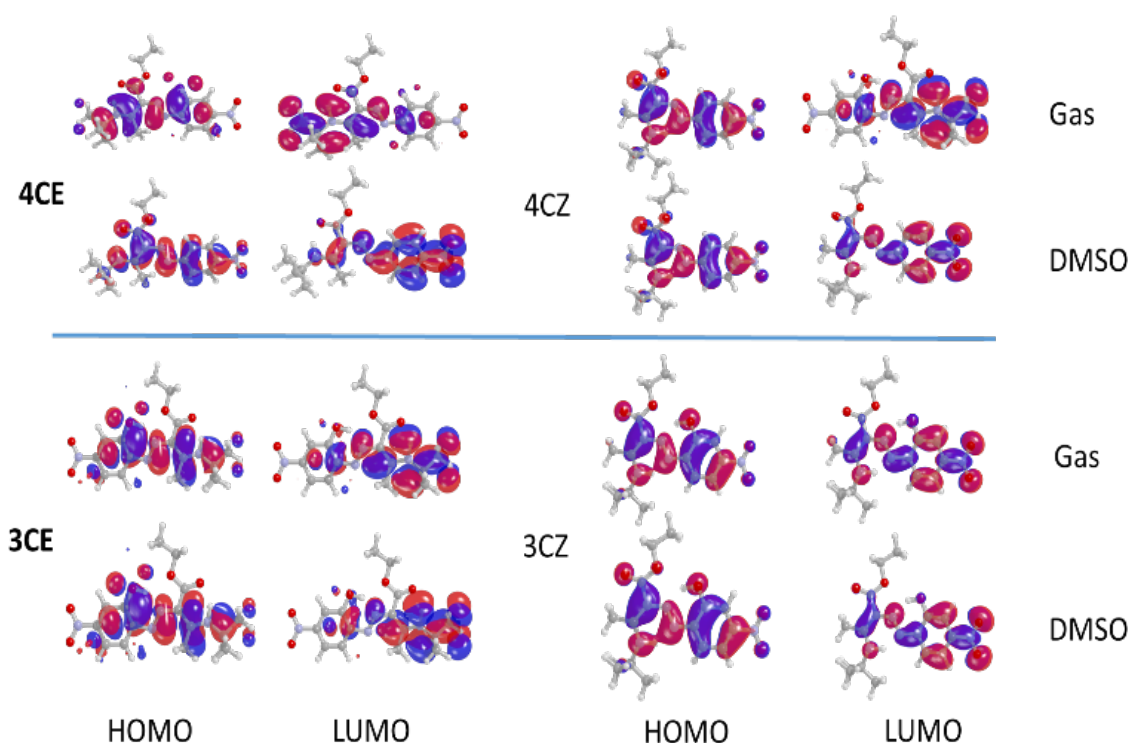


Figura 17. Orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO para as moléculas **4C** e **3C** nas formas *E* e *Z* comparando a fase gás com DMSO. Valor de isodensidade de 0,02a.u.

A partir da **Figura 15** observa-se que orbitais HOMO estão mais concentrados na região do grupo doador (-NHD) enquanto que o orbital de LUMO é mais concentrado sobre o núcleo aceptor (-NO₂) para os isômeros **E** do que seu correspondente **Z** e lembrando dos resultados geométricos descritos na **Tabela 6**, a menor planaridade na molécula **4CE** (ângulo de diedro N6N5C4C de 21,57° em DMSO) pode ser atribuída para este comportamento. Isto leva à uma transferência de carga intramolecular mais eficiente. Ademais, esta característica é mais evidente em DMSO do que em fase gás em acordo com os resultados para as cargas parciais CHELPG: maior a polaridade do solvente maior será a transferência de carga.

2.4.4 (Hiper) Polarizabilidade

Discutiremos agora os resultados obtidos para a polarizabilidade linear média e a primeira hiperpolarizabilidade, os quais são mostrados na **Figura 16** e **17**, respectivamente. Estudos teóricos¹⁰³ e experimentais¹⁰⁴ mostram que se a força relativa dos grupos doadores e aceptores são aumentadas, espera-se que a primeira hiperpolarizabilidade atinja um valor máximo. Este máximo β implica na existência de par D-A específico que otimize β para uma dada ponte insaturada.¹⁰² Nas **Figuras 16** e **17** observa-se que polarizabilidade linear média e β_{tot} atingem um máximo em solvente específico, aproximadamente saturando em solventes mais polares. A polarizabilidade molecular é a medida da distorção da densidade eletrônica por um campo externo e de acordo com os resultados obtidos o derivado de azo-enaminona mais polarizável, é a molécula **3CE** ($\langle\alpha\rangle = 57,32 \times 10^{-24}$ esu) em DSMO. Ao passo que para seu correspondente **Z**, a molécula **3CZ**, o valor calculado é cerca de 3% menor ($\langle\alpha\rangle = 55,62 \times 10^{-24}$ esu) no mesmo solvente indicando uma independência da forma isomérica. A presença do grupo OH pouco afetou a polarizabilidade linear média.

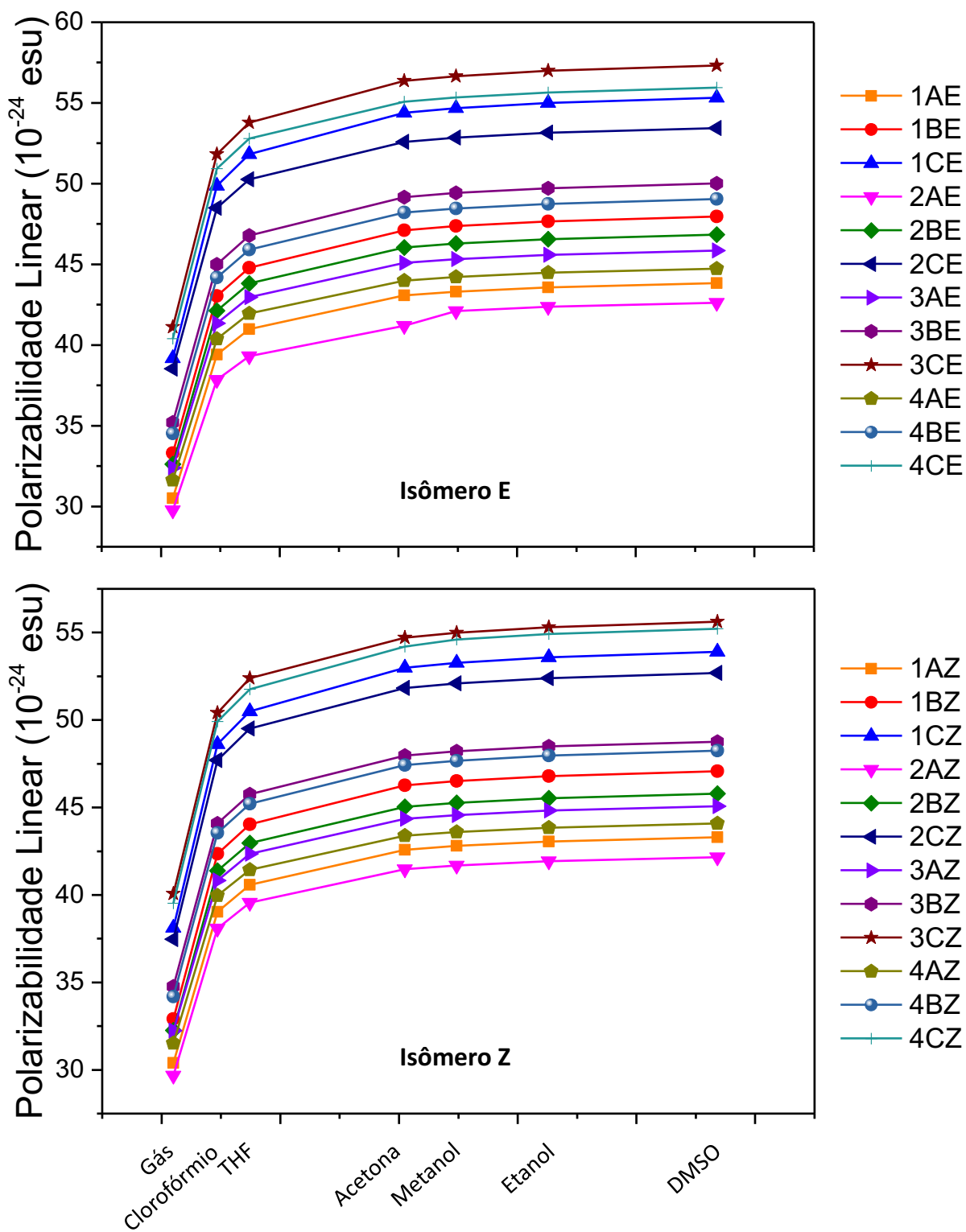


Figura 18. Resultados MP2/6-31G+p para a polarizabilidade linear (em 10^{-24} esu) para os isômeros E e Z das azo-enaminonas em função dos solventes.

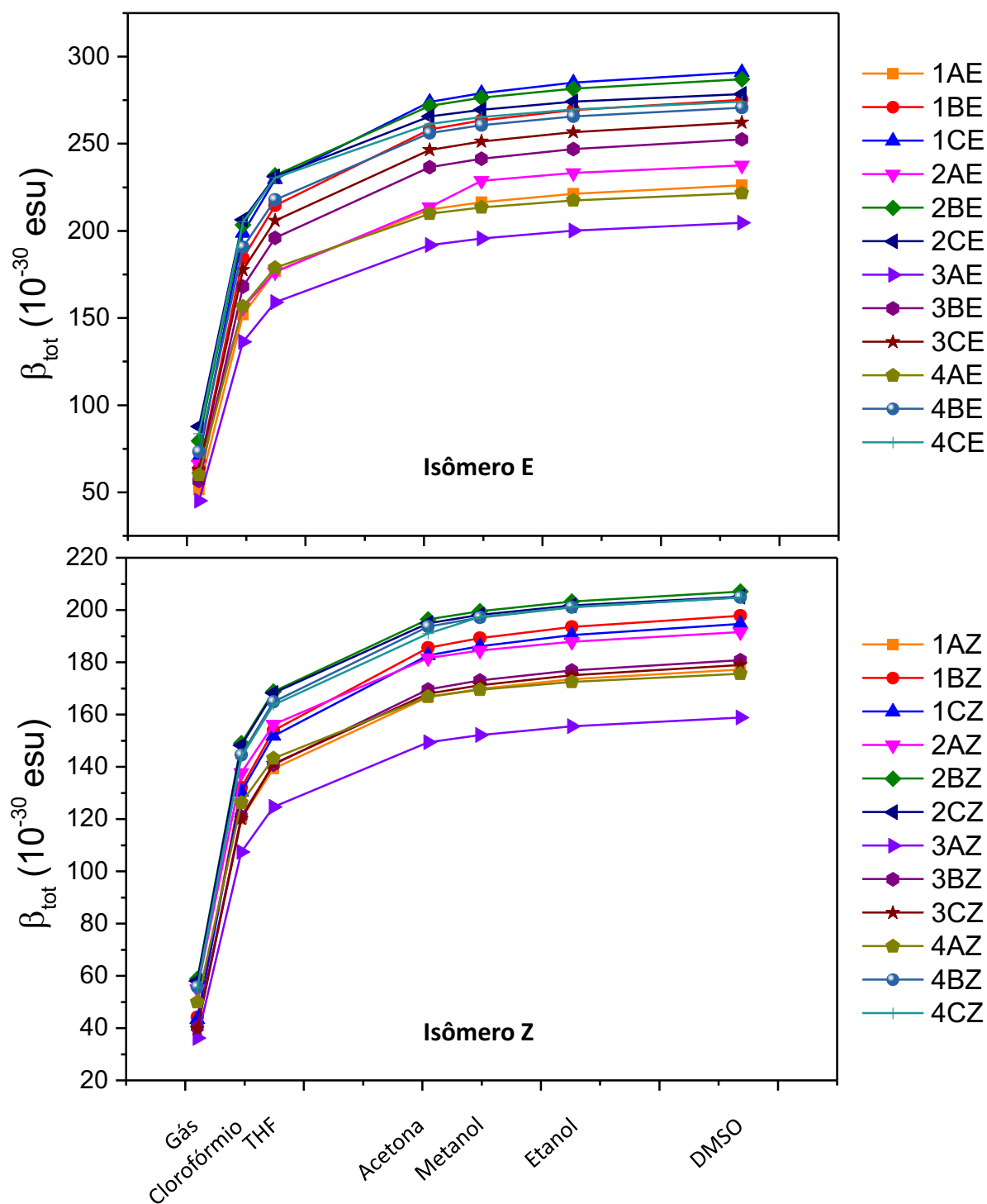


Figura 19. Resultados MP2/6-31G+p para a primeira hiperpolarizabilidade intrínseca (em 10^{-24} esu) para os isômeros E e Z das azo-enaminonas em função dos solventes.

Comparando as moléculas **1C** com **2C** e **3C** com **4C** como um exemplo, nota-se que para o isômero E[Z], $\langle\alpha\rangle$ aumentou somente 3,5%[2,3%] e 2,4%[0,7%] em DMSO, respectivamente. Dentro de uma classe específica, seja 1, 2, 3 ou 4, moléculas do tipo-C apresentaram os maiores valores de $\langle\alpha\rangle$, independentemente do solvente ou isômero considerado. Este resultado baseia-

se no fato de que moléculas do tipo-C são aquelas com substituintes mais volumosos, especialmente nas posições D ($C(CH_3)_3$) e Y (OCH_2CH_3), as quais são mais facilmente polarizáveis, indicando que a polarizabilidade linear é uma quantidade de característica aditiva, ou seja, quanto maior a molécula maior será $\langle\alpha\rangle$. Sylvester-Hvid e colaboradores obtiveram resultados similares com benzeno halo-substituídos usando métodos *ab initio*.¹⁰⁵ Neste trabalho observou-se que os elementos do tensor polarizabilidade, são substancialmente aditivos com uma boa precisão. O efeito isomérico na polarizabilidade não foi tão substancial. Para listar alguns resultados que indicam isto, as razões **1AE/1AZ**, **1BE/1BZ** e **1CE/1CZ** para $\langle\alpha\rangle$ em DMSO são apenas 1,23%, 1,89% e 2,66%, respectivamente.

Considerando a primeira hiperpolarizabilidade intrínseca, melhor ainda, a primeira hiperpolarizabilidade total β_{tot} , a molécula com maior valor é **1CE** com $\beta_{tot} = 291,09 \times 10^{-30}$ esu em acordo com a discussão feita sobre o gap HOMO-LUMO na seção anterior. **1CE** mostrou-se como o derivado de azo-enaminona com maior resposta ONL devido seu baixo gap energético HOMO-LUMO, fortes grupos doadores, maior planaridade, etc. Analisando os efeitos relativos dos substituintes em β_{tot} é possível verificar que o grupo amina primária (átomo de H na posição D) são aqueles com os menores valores de β_{tot} . De fato, dentre todos os substituintes Aqueles com o grupo t-butila na posição D são os isômeros com maiores valores de β_{tot} . Na **Figura 17** observa-se que a tendência geral para um grande valor de β_{tot} é a seguinte: $C(CH_3)_3 > CH_3 > H$ na posição D, $H > OH$ na posição X (exceto para a molécula **1CE**) e $CH_3 > CH_2CH_3$ na posição Y. Para listar alguns resultados que reforçam estas séries, verifica-se pela **Figura 17** e **Tabelas C5** e **C6** (listadas no Apêndice C) que dentro de uma família de moléculas, $C > B > A$ que diferem exatamente na ordem de substituintes descritas acima. A exceção ocorreu com os derivados do tipo-2, onde a ordem foi revertida em **2BE** e **2CE**, $\beta_{tot} = 286,96 \times 10^{-30}$ esu e $\beta_{tot} = 278,53 \times 10^{-30}$ esu, respectivamente em DMSO. O grupo OH não exerceu influência significativa na primeira hiperpolarizabilidade, quando comparamos moléculas análogas com e sem o grupo hidroxila. Adotando a molécula **1BE** com **2BE** e **3BE** com **4BE**, como exemplos práticos, os primeiros são 4,0% e 7,0% menores que os segundos, respectivamente em DMSO. Esta redução na primeira hiperpolarizabilidade com a inclusão do grupo OH também foi observada por Fonseca e colaboradores.⁴ Os autores argumentaram que o grupo OH ligado ao anel fenil leva à diminuição em 25% de β_{vec} para **1B/2B** indicando que o efeito *push-pull* é atenuado através da conjugação π -estendida. Esta tendência é esperada, pois enriquecer a densidade de carga na ponte central (azo-enaminona) resulta em sistemas (hiper) polarizáveis. Moléculas contendo o grupo OCH_2CH_3 apresentaram um valor menor de β_{tot}

quando comparamos derivados equivalentes com e sem este grupo funcional e muito deste comportamento pode estar ligado ao fato de que o grupo OCH_2CH_3 um éster ligado ao átomo C4. Ocorre que o grupo éster possui caráter moderadamente acceptora de elétrons, portanto reduzindo o efeito *push-pull* ao longo da molécula.

Em contraste ao momento de dipolo e polarizabilidade linear média, o efeito da isomerização *E-Z* em β_{tot} é mais importante. Comparando novamente as razões **1AE/1AZ**, **1BE/1BZ** e **1CE/1CZ** para β_{tot} em DMSO os resultados obtidos são 27,59%, 39,14% e 49,54%, respectivamente.

Quando a transferência de carga intramolecular (ICT) é unidirecional e paralela ao momento de dipolo permanente da molécula, uma das componentes da primeira hiperpolarizabilidade domina a contribuição para a primeira hiperpolarizabilidade total. Assim, a componente vetorial da primeira hiperpolarizabilidade ao longo do momento de dipolo β_{vec} irá se aproximar do valor de β_{tot} , isto é., $\beta_{\text{vec}} \approx \beta_{\text{tot}}$. Desta forma, uma quantidade interessante para se investigar é a razão $|\beta_{\text{vec}}|/\beta_{\text{tot}}$ como ferramenta para medir a tendência de ICT que dá origem à altos valores na primeira hiperpolarizabilidade. A **Tabela 9** apresenta os valores calculados no nível MP2/6-31G+p para $|\beta_{\text{vec}}|/\beta_{\text{tot}}$ para ambos isômeros em fase gás e DMSO, e **Tabelas B3 e B4** apresenta os resultados isolados para β_{vec} . A partir da **Tabela 9**, nota-se que os isômeros *E* apresentaram os maiores valores razão e são mais altos em DMSO em concordância com as observações feitas para os resultados de β_{tot} . Para as classes de moléculas 3 e 4 notamos que a razão ultrapassa 0,90 indicando o caráter unidirecional do processo de ICT. Estes resultados indicam uma distribuição de densidade eletrônica heterogênea, dando origem aos altos valores de β_{tot} e β_{vec} (em módulo) à medida que a polaridade do solvente aumenta. Os resultados obtidos mostram que o derivado de azo-enaminona **1CE** com o valor relativamente alto de β_{tot} ($4,64 \times 10^{-30}$ em DMSO) como sendo um potencial candidato para aplicações em ótica não-linear de segunda ordem como geração de segundo harmônico. Recentemente Brandão e colaboradores¹⁰⁶ mostraram através de um tratamento atomístico de solventes que o comportamento da primeira hiperpolarizabilidade de merocianinas é qualitativamente diferente dos resultados que encontramos com o método implícito IEF-PCM. As diferenças surgem principalmente quando se considera solventes polares com habilidade de formar ligações de hidrogênio forte com o cromóforo ONL de interesse, como o metanol. Os autores mostraram que há uma tendência de diminuir a primeira hiperpolarizabilidade quando a molécula está solvatada por meios altamente associados como a água. Este resultado abre uma perspectiva e urgência para estender o presente estudo tratando explicitamente os solventes uma vez que o

campo gerado por solventes explícitos não apresenta a isotropia gerada pelos métodos implícitos. Esta extensão desta tese está em desenvolvimento.

Tabela 9. Resultados MP2/6-31G+p para a razão $|\beta_{\text{vec}}|/\beta_{\text{tot}}$ em fase gás e DMSO. Valores em colchetes representam os resultados para o isômero Z.

Composto	$ \beta_{\text{vec}} /\beta_{\text{tot}}$	
	Gás	DMSO
1A	0,810 [0,735]	0,799 [0,709]
1B	0,828 [0,715]	0,820 [0,704]
1C	0,837 [0,694]	0,824 [0,688]
2A	0,854 [0,761]	0,836 [0,759]
2B	0,871 [0,746]	0,860 [0,717]
2C	0,883 [0,734]	0,846 [0,703]
3A	0,911 [0,861]	0,903 [0,838]
3B	0,916 [0,838]	0,912 [0,825]
3C	0,915 [0,813]	0,915 [0,810]
4A	0,956 [0,909]	0,939 [0,871]
4B	0,956 [0,891]	0,945 [0,867]
4C	0,837 [0,876]	0,933 [0,856]

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foram calculados o momento de dipolo molecular, a polarizabilidade linear média e a primeira hiperpolarizabilidade no limite estático ($\omega = 0$) para dois isômeros de derivados de azo-enaminonas incluindo efeitos de solventes. Aqui modulamos as propriedades elétricas estáticas modificando os grupos D-A ligados à ponte conjugada e também variando a polaridade do solvente. O cálculo destas propriedades foi realizado numericamente utilizando o método de Campo Finito através da aproximação MP2/6-31G+p. Foram selecionados clorofórmio, tetrahidrofurano, acetona, etanol, metanol, dimetil-sulfóxido e também fase gasosa como meio solvatante. Com este propósito, foi utilizado o modelo de solvatação contínuo polarizável IEF-PCM, para simular a influência do solvente na estrutura eletrônica das azo-enaminonas. Além disso, foi estudado dois isômeros, **Z** e **E**, para levar em conta os efeitos relativos à cada forma conformacional nas propriedades ONL.

Com relação aos aspectos geométricos, os comprimentos de ligação não foram muito afetados pelo solvente nem pela forma isomérica considerada. De maneira semelhante, os comprimentos de ligação não foram afetados ao mudar os grupos doadores na ponte π -

conjugada. As diferenças mais evidentes foram os ângulos diedrais C7C9N6N5, que foi substancialmente torcionado na classe **CE** de moléculas.

Todas as propriedades calculadas apresentaram valores maiores na forma **E** do que nos seus correspondentes isômeros **Z**. Isto se deve principalmente à polarização unidirecional da nuvem eletrônica π que ocorre na forma isomérica **E**, aumentando a separação de carga intramolecular. O impacto da modificação conformacional na primeira hiperpolarizabilidade é muito mais relevante do que na polarizabilidade linear média, que por sua vez, é mais relevante do que o momento de dipolo. A inclusão de solvente apresentou tendências similares e todas estas propriedades saturaram com o aumento da polaridade, de modo que quanto maior for a polaridade do solvente maior será o valor da propriedade elétrica. Adicionalmente, a inclusão de solventes diminuiu o gap de energia HOMO-LUMO para todos os derivados, mas um pouco menor para os isômeros **E** o que corrobora para responder porque esta conformação apresenta maior resposta ONL.

A inclusão do grupo OH na posição X e OCH₂CH₃ na posição Y não aumentou apreciavelmente as propriedades elétricas. Na realidade, a inclusão do grupo OH reduziu a primeira hiperpolarizabilidade de algumas moléculas. A estrutura ótima para aplicações ONL modelada neste trabalho foi a molécula **1CE**, que apresentou o maior valor de β_{tot} ($291,0892 \times 10^{-30}$ esu) em DMSO.

Pretendemos dar continuidade a este estudo incluindo efeitos de dispersão de frequência através de cálculos dinâmicos utilizando frequências comumente aplicadas em trabalhos experimentais relacionados à ótica não-linear. Utilizaremos o método analítico de perturbação acoplada de Kohn-Sham (CPKS) para computar as propriedades elétricas e também será investigado a segunda hiperpolarizabilidade γ . Além disto, dado que a maioria das moléculas estudadas aqui apresentam transferência de carga unidirecional, como mostrado pela razão $|\beta_{\text{vec}}|/\beta_{\text{tot}}$ podemos empregar o modelo de dois níveis para entender melhor os resultados para a primeira hiperpolarizabilidade. Serão utilizados os métodos CIS (Configuração de Interação com simples excitações) e também Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT). Além disto, estenderemos a análise do efeito de solvente explícito através de simulações Monte Carlo para comparar com o método IEF-PCM.

Referências Bibliográficas

1. Maiman, T. H. ;*Phys. Rev. Lett.* **1960**, *4*, 564.

2. Marder, S. R. ;*Chem. Commun.* **2006**, 131.
3. Oudar, J. L.; Chemla, D. S. ;*J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664.
4. Fonseca, T. L.; De Oliveira, H. C. B.; Amaral, O. A. V; Castro, M. A. ;*Chem. Phys. Lett.* **2005**, *413*, 356.
5. Jacquemin, D.; Perpète, E. A.; Scalmani, G.; Frisch, M. J.; Kobayashi, R.; Adamo, C. ;*J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 144105.
6. Champagne, B.; Perpète, E. A.; Jacquemin, D.; van Gisbergen, S. J. A.; Baerends, E.-J.; Soubra-Ghaoui, C.; Robins, K. A.; Kirtman, B. ;*J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4755.
7. Kamiya, M.; Sekino, H.; Tsuneda, T.; Hirao, K. ;*J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 234111.
8. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. ;*Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.
9. Kronik, L.; Stein, T.; Refaely-Abramson, S.; Baer, R. ;*J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 1515.
10. García, G.; Granadino-Roldán, J. M.; Hernández-Laguna, A.; Garzón, A.; Fernández-Gómez, M. ;*J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 2591.
11. Garza, A. J.; Wazzan, N. A.; Asiri, A. M.; Scuseria, G. E. ;*J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 11787.
12. Garza, A. J.; Osman, O. I.; Asiri, A. M.; Scuseria, G. E. ;*J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 1202.
13. Parr, R. G.; Pearson, R. G. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512.
14. Chattaraj, P. K.; Sengupta, S. ;*J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16126.
15. Perpète, E. .; Champagne, B. ;*J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1999**, *487*, 39.
16. Nénon, S.; Champagne, B.; Spassova, M. I. ;*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 7083.
17. Oviedo, M. B.; Ilawe, N. V; Wong, B. M. ;*J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 3593.
18. Macháček, V.; Lyčka, A.; Šimůnek, P.; Weidlich, T. ;*Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38*, 293.
19. Figueiredo, L. J. O.; Kascheres, C. ;*J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1164.
20. de Oliveira, H. C. B.; Fonseca, T. L.; Castro, M. A.; Amaral, O. A. V.; Cunha, S. ;*J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 8417.
21. Fonseca, T. L.; Castro, M. A.; de Oliveira, H. C. B.; Cunha, S. ;*Chem. Phys. Lett.* **2007**, *442*, 259.
22. Šimůnek, P.; Bertolasi, V.; Macháček, V. ;*J. Mol. Struct.* **2002**, *642*, 41.
23. Kohn, W.; Sham, L. J. ;*Phys. Rev.* **1965**, *137*.
24. Tsuneda, T.; Hirao, K. ;*Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 375.
25. Autschbach, J. ;*ChemPhysChem* **2009**, *10*, 1757.
26. Gerber, I. C.; Ángyán, J. G. ;*Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 100.
27. Loboda, O.; Zalesny, R.; Avramopoulos, A.; Luis, J.-M.; Kirtman, B.; Tagmatarchis, N.; Reis, H.; Papadopoulos, M. G. ;*J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1159.
28. Körzdörfer, T.; Sears, J. S.; Sutton, C.; Brédas, J.-L. ;*J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 204107.
29. Stein, T.; Kronik, L.; Baer, R. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2818.

30. Kirtman, B.; Bonness, S.; Ramirez-Solis, A.; Champagne, B.; Matsumoto, H.; Sekino, H. ;*J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 114108.
31. Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1927**, *23*, 542.
32. Fermi, E. ;*Atti della Accad. Naz. dei Lincei, Cl. di Sci. Fis. Mat. e Nat. Rend.* **1927**, *6*, 602.
33. Tsuneda, T. *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*; 1st ed.; Springer Japan, 2014.
34. Hohenberg, P.; Kohn, W. ;*Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
35. Levine, I. N. *Quantum Chemistry*; Prentice Hall, 2006; Vol. 171.
36. Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; International Series of Monographs on Chemistry; Oxford University Press, USA, 1989.
37. Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; 2001; Vol. 3.
38. Janak, J. Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon$ in density-functional theory. *Phys. Rev. B* **1978**, *18*, 7165–7168.
39. Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Szabo, A.; Ostlund, N. S., Eds.; Dover Books on Chemistry Series; Dover Publications, 1996.
40. Vianna, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*; Livraria da Física, 2004.
41. Bartlett, R. J.; Schweigert, I. V.; Lotrich, V. F. ;*J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2006**, *771*, 1.
42. Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Tao, J.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Csonka, G. I. ;*J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 62201.
43. Perdew, J. P.; Wang, Y. ;*Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
44. Dirac, P. A. M. ;*Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1930**, *26*, 376.
45. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. ;*Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
46. Cramer, C. J. *Essentials of computational chemistry : theories and models*; 2nd ed.; J. Wiley: Chichester Sussex UK, 2002.
47. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. ;*J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
48. Savin, A.; Flad, H.-J. ;*Int. J. Quantum Chem.* **1995**, *56*, 327.
49. Henderson, T. M.; Janesko, B. G.; Scuseria, G. E. ;*J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12530.
50. Iikura, H.; Tsuneda, T.; Yanai, T.; Hirao, K. ;*J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3540.
51. Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. ;*J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8425.
52. Lin, Y.-S.; Li, G.-D.; Mao, S.-P.; Chai, J.-D. ;*J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 263.
53. Jiménez-Hoyos, C. A.; Janesko, B. G.; Scuseria, G. E. ;*J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11742.

54. Pandey, L.; Doiron, C.; Sears, J. S.; Bredas, J.-L. ;*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14243.
55. Lima, I. T.; Prado, A. da S.; Martins, J. B. L.; de Oliveira Neto, P. H.; Ceschin, A. M.; da Cunha, W. F.; da Silva Filho, D. A. ;*J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 4944.
56. Pearson, R. G. ;*Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1986**, *83*, 8440.
57. Blair, S. A.; Thakkar, A. J. ;*Chem. Phys. Lett.* **2013**, *556*, 346.
58. Sherrill, C. D.; Lee, M. S.; Head-Gordon, M. ;*Chem. Phys. Lett.* **1999**, *302*, 425.
59. Davydov B.L., Derkacheva L.D., Dunina V.V., Zhabotinskii M.E., Zolin V.F., Koreneva L.G., S. M. A. ;*JEPT Lett.* **1970**, *12*, 24.
60. Ullah, M.; Tandy, K.; Yambem, S. D.; Muhieddine, K.; Ong, W. J.; Shi, Z.; Burn, P. L.; Meredith, P.; Li, J.; Namdas, E. B. ;*Org. Electron.* **2015**, *17*, 371.
61. Armin, A.; Jansen-van Vuuren, R. D.; Kopidakis, N.; Burn, P. L.; Meredith, P. ;*Nat Commun* **2015**, *6*.
62. Nardes, A. M.; Ferguson, A. J.; Wolfer, P.; Gui, K.; Burn, P. L.; Meredith, P.; Kopidakis, N. ;*ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1539.
63. Beverina, L.; Fu, J.; Leclercq, A.; Zojer, E.; Pacher, P.; Barlow, S.; Van Stryland, E. W.; Hagan, D. J.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7282.
64. Simon, F.; Clevers, S.; Gbabode, G.; Couvrat, N.; Agasse-Peulon, V.; Sanselme, M.; Dupray, V.; Coquerel, G. ;*Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 946.
65. Rodrigues, B. L.; Gambardella, M. T. do P.; Figueiredo, L. J. de O.; Kascheres, C. ;*Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 705.
66. Head-Gordon, M.; Pople, J. A. ;*J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1147.
67. Gawel, P.; Wu, Y.-L.; Finke, A. D.; Trapp, N.; Zalibera, M.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Schweizer, W. B.; Gescheidt, G.; Diederich, F. ;*Chem. – A Eur. J.* **2015**, *21*, 6215.
68. Ferraz, H. M. C.; Pereira, F. L. C. ;*Quim. Nova* **2004**, *27*, 89.
69. Kascheres, C. M. ;*J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 945.
70. Dudley, C. ;*Opt. Mater. (Amst).* **2014**, *37*, 750.
71. Sharma, V.; Wang, C.; Lorenzini, R. G.; Ma, R.; Zhu, Q.; Sinkovits, D. W.; Pilia, G.; Oganov, A. R.; Kumar, S.; Sotzing, G. A.; Boggs, S. A.; Ramprasad, R. ;*Nat Commun* **2014**, *5*.
72. Misra, R.; Kar, S. ;*Chem. Phys.* **2012**, *397*, 65.
73. Misra, R.; Mandal, A.; Mukhopadhyay, M.; Maity, D. K.; Bhattacharyya, S. P. ;*J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10779.
74. Jaunet-Lahary, T.; Chantzis, A.; Chen, K. J.; Laurent, A. D.; Jacquemin, D. ;*J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28831.
75. Corozzi, A.; Mennucci, B.; Cammi, R.; Tomasi, J. ;*J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 14774.
76. Mennucci, B. ;*Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 386.
77. Lithoxidou, A. T.; Bakalbassis, E. G. ;*J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 366.
78. Jacquemin, D.; Chibani, S.; Le Guennic, B.; Mennucci, B. ;*J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 5343.

79. Faska, N.; Auhmani, A.; Esseffar, M.; Abboud, J. L.-M. ;*J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 1209.
80. Bjorgaard, J. A.; Kuzmenko, V.; Velizhanin, K. A.; Tretiak, S. ;*J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 44103.
81. Quertinmont, J.; Champagne, B.; Castet, F.; Hidalgo Cardenuto, M. ;*J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 5496.
82. Gómez, L. A.; de Araújo, C. B.; Brito-Silva, A. M.; Galembeck, A. ;*Appl. Phys. B* **2008**, *92*, 61.
83. de M. Furtado, L.; Gómez-Malagón, L. ;*Plasmonics* **2014**, *9*, 1377.
84. Pannipara, M.; Asiri, A.; Alamry, K.; Salem, I.; El-Daly, S. ;*J. Fluoresc.* **2015**, *25*, 103.
85. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley Sons Ltd, Ed.; Wiley, 2007; Vol. 2.
86. Cramer, C. J.; G., T. D. **2007**, 1.
87. Boyd, R. W. *Nonlinear Optics*; Nonlinear Optics Series; Elsevier Science, 2008.
88. Champagne, B.; Botek, E.; Nakano, M.; Nitta, T.; Yamaguchi, K. ;*J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 114315.
89. de Wergifosse, M.; Champagne, B. ;*J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 74113.
90. Sim, F.; Chin, S.; Dupuis, M.; Rice, J. E. ;*J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1158.
91. Vila, F. D.; Strubbe, D. A.; Takimoto, Y.; Andrade, X.; Rubio, A.; Louie, S. G.; Rehr, J. J. ;*J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 34111.
92. Cohen, H. D.; Roothaan, C. C. J. ;*J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, S34.
93. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, Revision D.01. *Gaussian 09, Revis. D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT **2009**.
94. Meshulam, G.; Berkovic, G.; Kotler, Z. 2001; Vol. 4461, pp. 135–137.
95. Abdel-Halim, H. M. ;*J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 484.
96. Wang, C. H.; Woodford, J. N.; Jen, A. K.-Y. ;*Chem. Phys.* **2000**, *262*, 475.
97. Günter, P. *Nonlinear Optical Effects and Materials*; Günter, P., Ed.; 4th ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, 2000.
98. dos Santos, O. L. Efeitos de solvente sobre propriedades elétricas de compostos mesoiônicos, Universidade Federal de Goiás, 2010.
99. Domenicano, A.; Vaciago, A.; Coulson, C. A. ;*Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 221.

100. Marcano, E.; Squitieri, E.; Murgich, J.; Soscún, H. ;*Comput. Theor. Chem.* **2015**, *1057*, 60.
101. Albayrak, Ç.; Frank, R. ;*J. Mol. Struct.* **2010**, *984*, 214.
102. Risser, S. M.; Beratan, D. N.; Marder, S. R. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7719.
103. Lindsay, G. A.; Chafin, A. P. In *Organic Thin Films for Photonic Applications*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 2010; Vol. 1039, pp. 3–35.
104. Ma, X.; Ma, F.; Zhao, Z.; Song, N.; Zhang, J. ;*J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2369.
105. Sylvester-Hvid, K. O.; Åstrand, P.-O.; Ratner, M. A.; Mikkelsen, K. V ;*J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1818.
106. Brandão, I.; Franco, L. R.; Fonseca, T. L.; Castro, M. A.; Georg, H. C. ;*J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 224505.

Apêndice A

Resultados para PBT utilizando como funções de base o conjunto 6-31G(d)

Tabela A1. Parâmetro de separação ω (em bohr^{-1}) otimizados não-empiricamente para os oligômeros de PBT obtidos no nível LC-BLYP/6-31G(d).

N	Máx- η ($\alpha=0,0$ e $\beta=1,0$)	Min- α ($\alpha=0,0$ e $\beta=1,0$)
2	0,316	0,424
3	0,328	0,468
4	0,320	0,490
5	0,308	0,504
6	0,294	0,514

Tabela A2. Componente longitudinal da polarizabilidade linear (em a.u.) para oligômeros de PBT calculados usando o conjunto de funções de base 6-31G(d) para diferentes níveis de aproximação.

N	LC-BLYP ($\alpha=0,0$ $\beta=1,0$) ω =ajus. Máx- η	LC-BLYP ($\alpha=0,0$ $\beta=1,0$) ω =ajus. Min- α	LC-BLYP ($\alpha=0,0$ $\beta=1,0$) ω =ajus. IP ¹⁶	LC-BLYP $\omega=0.47$ Default ¹⁶	CAMB3LYP ¹⁶	CCSD(T) ¹⁶
2	292,11	289,71	294,79	290,46	300,62	250,62
	<i>292,11</i>	<i>289,71</i>				
3	616,06	604,15	644,25	604,23	649,28	504,42
	<i>616,06</i>	<i>564,28</i>				
4	1060,12	1021,44	1161,14	1022,02	1138,72	833,26
	<i>1040,27</i>	<i>892,50</i>				
5	1615,44	1522,13	1845,90	1524,37	1758,43	1225,14
	<i>1580,84</i>	<i>1252,66</i>				
6	2275,21	2086,70	2721,15	2091,85	2491,92	
	<i>2203,52</i>	<i>1630,17</i>				
MAE	192	156	283	156	258	
	<i>178</i>	<i>46</i>				

Valores em itálico para o PBT com quebra de simetria de spin – *Broken Symmetry* (BS).

Tabela A3. Componente longitudinal da segunda hiperpolarizabilidade linear (em a.u.) para oligômeros de PBT calculados usando o conjunto de funções de base 6-31G(d) para diferentes níveis de aproximação.

N	LC-BLYP	LC-BLYP	LC-BLYP	LC-BLYP	CAMB3LYP ¹⁷	CCSD(T) ¹⁷
	($\alpha=0,0 \beta=1,0$) ω =ajus. Máx- η	($\alpha=0,0 \beta=1,0$) ω =ajus. Min- α	($\alpha=0,0 \beta=1,0$) ω =ajus. IP ¹⁷	$\omega=0.47$ Default ¹⁷		
2	226	220		213	198	355
	229	220	226			
3	2098	1895		1888	1985	2429
	2096	2836	2128			
4	9354	7885		8007	9563	9090
	10882	9958	10136			
5	28495	22124		22780	31154	22800
	32658	23002	33882			
6	68449	48224		50236	78579	
	77218	41665	90730			
MAE	1374	637				
	2797	182	2924	446	2056	

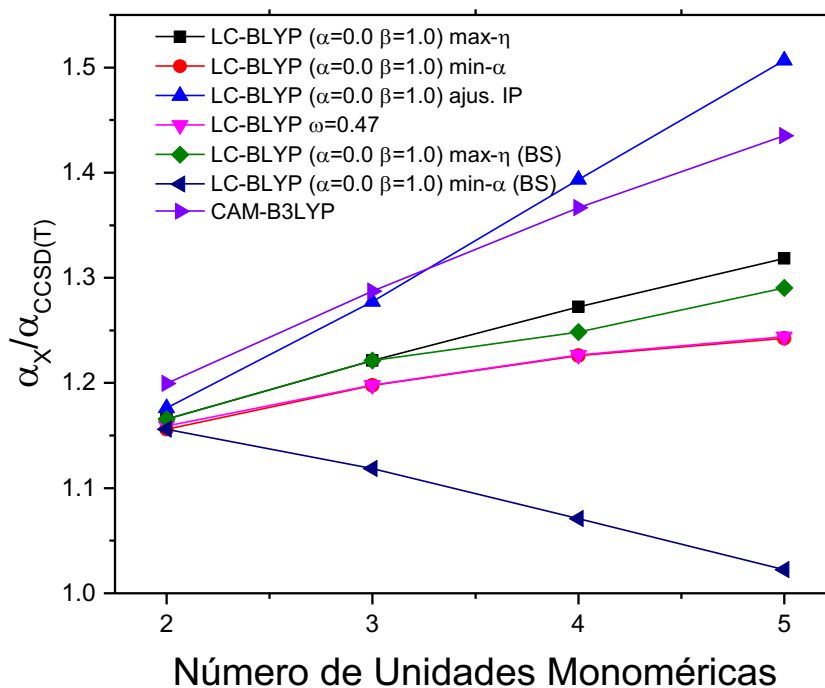


Figura A1. Evolução com o aumento da cadeia polimérica de PBT da razão $\alpha_X/\alpha_{CCSD(T)}$ determinada utilizando o conjunto de funções de base 6-31G(d) em diferentes (X) níveis de aproximação.

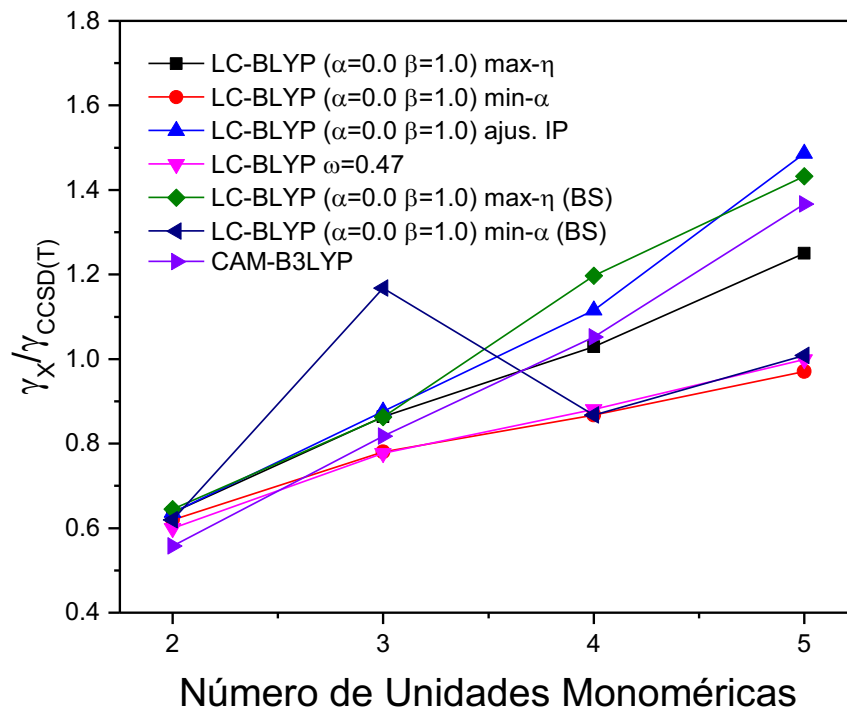


Figura A 2. Evolução com o aumento da cadeia polimérica de PBT da razão $\gamma_X/\gamma_{CCSD(T)}$ determinada utilizando o conjunto de funções de base 6-31G(d) em diferentes (X) níveis de aproximação.

Apêndice B

Parâmetros geométricos das azo-enaminonas

Tabela B1. Resultados MP2/6-31G(d) para alguns parâmetros geométricos selecionados (comprimentos e ângulos de ligações em Å e o, respectivamente) dos isômeros E das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes.

Compostos	Parâmetros Geométricos	Fase						
		Gasosa $\epsilon = 1,00$	Clorofórmio $\epsilon = 4,71$	Tetrahidrofurano $\epsilon = 7,42$	Acetona $\epsilon = 20,49$	Etanol $\epsilon = 24,85$	Metanol $\epsilon = 32,61$	DMSO $\epsilon = 46,70$
1A	d(N ₁ C ₂)	1.33490	1.32807	1.32699	1.32564	1.32549	1.32533	1.32517
	d(C ₂ C ₃)	1.49958	1.49824	1.49804	1.49779	1.49777	1.49774	1.49771
	d(C ₂ C ₄)	1.41151	1.41950	1.42081	1.42245	1.42262	1.42282	1.42303
	d(C ₄ N ₅)	1.38450	1.38024	1.37950	1.37859	1.37849	1.37838	1.37831
	d(N ₅ N ₆)	1.29943	1.30030	1.30054	1.30081	1.30084	1.30088	1.30088
	d(N ₆ C ₇)	1.40657	1.40744	1.40745	1.40749	1.40749	1.40749	1.40755
	d(C ₇ C ₈)	1.40717	1.40672	1.40669	1.40668	1.40667	1.40667	1.40667
	d(C ₇ C ₉)	1.42374	1.42340	1.42340	1.42339	1.42339	1.42339	1.42337
	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	-0.00510	0.00085	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	0.05711	-0.00100	-0.00182	-0.00141	-0.00146	-0.00136	-0.00126
1B	d(N ₁ C ₂)	1.33420	1.32732	1.32631	1.32507	1.32494	1.32479	1.32465
	d(C ₂ C ₃)	1.49886	1.49747	1.49724	1.49695	1.49691	1.49687	1.49685
	d(C ₂ C ₄)	1.42255	1.43119	1.43255	1.43424	1.43443	1.43463	1.43479
	d(C ₄ N ₅)	1.38141	1.37667	1.37592	1.37499	1.37488	1.37477	1.37464
	d(N ₅ N ₆)	1.30156	1.30295	1.30322	1.30358	1.30362	1.30366	1.30369
	d(N ₆ C ₇)	1.40634	1.40683	1.40679	1.40672	1.40671	1.40669	1.40671
	d(C ₇ C ₈)	1.40726	1.40697	1.40697	1.40699	1.40699	1.40700	1.40699
	d(C ₇ C ₉)	1.42381	1.42370	1.42370	1.42371	1.42371	1.42371	1.42370
	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	0.00744	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00030	-0.00030	-0.00030
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	-0.00311	-0.00166	-0.00176	-0.00185	-0.00195	-0.00195	-0.00195
1C	d(N ₁ C ₂)	1.33813	1.32918	1.32825	1.32714	1.32706	1.32686	1.32678
	d(C ₂ C ₃)	1.49897	1.50131	1.50117	1.50098	1.50097	1.50094	1.50093
	d(C ₂ C ₄)	1.43186	1.43038	1.43149	1.43281	1.43292	1.43314	1.43326
	d(C ₄ N ₅)	1.37732	1.37495	1.37418	1.37327	1.37319	1.37304	1.37295
	d(N ₅ N ₆)	1.30329	1.30507	1.30534	1.30564	1.30568	1.30572	1.30576
	d(N ₆ C ₇)	1.40625	1.40512	1.40507	1.40499	1.40499	1.40498	1.40496
	d(C ₇ C ₈)	1.40696	1.40718	1.40718	1.40719	1.40719	1.40719	1.40719
	d(C ₇ C ₉)	1.42368	1.42459	1.42461	1.42461	1.42462	1.42461	1.42462
	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	-0.00191	1.68650	1.70161	1.70411	1.73909	1.71278	1.69933
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	0.01566	-21.9540	-21.8601	-21.7533	-21.7641	-21.7456	-21.7378
2A	d(N ₁ C ₂)	1.33567	1.33050	1.32951	1.32828	1.32722	1.32704	1.32689
	d(C ₂ C ₃)	1.49920	1.49924	1.49909	1.49891	1.49767	1.49761	1.49759
	d(C ₂ C ₄)	1.41029	1.41514	1.41628	1.41770	1.42016	1.42042	1.42059
	d(C ₄ N ₅)	1.38457	1.38218	1.38167	1.38100	1.37963	1.37942	1.37934
	d(N ₅ N ₆)	1.28817	1.29045	1.29068	1.29100	1.28973	1.28978	1.28982
	d(N ₆ C ₇)	1.42161	1.41910	1.41894	1.41871	1.42117	1.42108	1.42106
	d(C ₇ C ₈)	1.40124	1.40184	1.40195	1.40207	1.40212	1.40216	1.40218
	d(C ₇ C ₉)	1.40497	1.40466	1.40475	1.40485	1.40583	1.40587	1.40589
	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	0.05702	20.02727	20.47180	21.06811	0.36066	0.08467	0.08009
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	0.11986	15.96710	15.86983	15.86153	0.29797	0.14951	0.14539
2B	d(N ₁ C ₂)	1.33507	1.32861	1.32769	1.32655	1.32643	1.32629	1.32610
	d(C ₂ C ₃)	1.49848	1.49719	1.49702	1.49678	1.49676	1.49673	1.49667
	d(C ₂ C ₄)	1.42088	1.42883	1.43010	1.43166	1.43182	1.43201	1.43224
	d(C ₄ N ₅)	1.38082	1.37653	1.37582	1.37502	1.37493	1.37483	1.37467
	d(N ₅ N ₆)	1.29031	1.29181	1.29211	1.29250	1.29254	1.29259	1.29264
	d(N ₆ C ₇)	1.42051	1.41994	1.41978	1.41957	1.41954	1.41951	1.41945
	d(C ₇ C ₈)	1.40168	1.40244	1.40261	1.40281	1.40283	1.40286	1.40291
	d(C ₇ C ₉)	1.40531	1.40613	1.40635	1.40655	1.40657	1.40659	1.40659
	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	0.00393	0.01152	0.01286	0.01395	0.01409	0.01409	0.01413
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	-0.01778	-0.02197	-0.02100	-0.02142	-0.02158	-0.02174	-0.02190
2C	d(N ₁ C ₂)	1.33558	1.33092	1.33011	1.32906	1.32895	1.32882	1.32870
	d(C ₂ C ₃)	1.49843	1.50102	1.50095	1.50086	1.50085	1.50084	1.50084
	d(C ₂ C ₄)	1.42714	1.42920	1.43014	1.43136	1.43148	1.43164	1.43176
	d(C ₄ N ₅)	1.38000	1.37733	1.37685	1.37620	1.37615	1.37604	1.37603
	d(N ₅ N ₆)	1.29084	1.29465	1.29502	1.29543	1.29546	1.29552	1.29559
	d(N ₆ C ₇)	1.42022	1.41633	1.41603	1.41572	1.41569	1.41565	1.41562
	d(C ₇ C ₈)	1.40185	1.40262	1.40274	1.40289	1.40290	1.40293	1.40294
	d(C ₇ C ₉)	1.40549	1.40544	1.40550	1.40561	1.40562	1.40564	1.40565
	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	0.20763	-18.96335	19.74420	-20.45173	-20.51599	-20.58417	-20.67682
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	-0.01115	-21.41623	21.56758	-21.67451	-21.68290	-21.68429	-21.68931
3A	d(N ₁ C ₂)	1.33976	1.33211	1.33085	1.32927	1.32909	1.32890	1.32870
	d(C ₂ C ₃)	1.49935	1.49804	1.49784	1.49759	1.49757	1.49754	1.49751
	d(C ₂ C ₄)	1.40132	1.40935	1.41077	1.41262	1.41282	1.41305	1.41330
	d(C ₄ N ₅)	1.38057	1.37517	1.37424	1.37306	1.37293	1.37279	1.37262

3B	d(N ₅ N ₆)	1.29525	1.29679	1.29714	1.29762	1.29768	1.29774	1.29780
	d(N ₆ C ₇)	1.40924	1.41033	1.41037	1.41038	1.41038	1.41038	1.41036
	d(C ₂ C ₃)	1.40651	1.40605	1.40605	1.40602	1.40602	1.40602	1.40602
	d(C ₇ C ₈)	1.42680	1.42644	1.42639	1.42633	1.42632	1.42631	1.42631
	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	-0.00064	0.00731	0.00586	0.00350	0.00340	0.00326	-0.00338
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	-0.00282	-0.00370	-0.00117	0.00000	-0.00027	0.00000	-0.00046
	d(N ₁ C ₂)	1.33938	1.33144	1.33021	1.32867	1.32850	1.32479	1.32813
	d(C ₂ C ₃)	1.49875	1.49724	1.49700	1.49670	1.49666	1.49687	1.49659
	d(C ₂ C ₄)	1.41126	1.42024	1.42174	1.42367	1.42387	1.43463	1.42435
	d(C ₄ N ₅)	1.37705	1.37107	1.37008	1.36882	1.36868	1.37477	1.36837
	d(N ₅ N ₆)	1.29734	1.29940	1.29984	1.30045	1.30052	1.30366	1.30066
	d(N ₆ C ₇)	1.40909	1.40970	1.40966	1.40957	1.40956	1.40669	1.40954
	d(C ₇ C ₈)	1.40659	1.40629	1.40630	1.40633	1.40634	1.40700	1.40645
	d(C ₇ C ₉)	1.42703	1.42678	1.42674	1.42671	1.42670	1.42371	1.42670
	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	0.00324	-0.00781	-0.01043	-0.00377	-0.00436	-0.00513	-0.01309
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	-0.00188	-0.00989	-0.01152	-0.00424	-0.00407	-0.00366	0.02551
	d(N ₁ C ₂)	1.33982	1.33279	1.33173	1.33041	1.33027	1.33011	1.32997
	d(C ₂ C ₃)	1.49869	1.49710	1.49684	1.49653	1.49649	1.49645	1.49642
	d(C ₂ C ₄)	1.41729	1.42550	1.42685	1.42857	1.42875	1.42897	1.42915
	d(C ₄ N ₅)	1.37642	1.37086	1.36998	1.36889	1.36877	1.36864	1.36853
d(N ₅ N ₆)	1.29791	1.29991	1.30033	1.30088	1.30095	1.30102	1.30108	
d(N ₆ C ₇)	1.40922	1.40970	1.40963	1.400950	1.40948	1.40946	1.40945	
d(C ₇ C ₈)	1.40659	1.40639	1.40642	1.40647	1.40647	1.40648	1.40649	
d(C ₇ C ₉)	1.42705	1.42683	1.42679	1.42672	1.42672	1.42671	1.42669	
(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	0.00647	0.03051	0.03148	0.01564	0.01461	0.01367	0.01309	
(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	0.02515	-0.02965	-0.02376	-0.03077	-0.02961	-0.02773	-0.02551	
d(N ₁ C ₂)	1.34024	1.33349	1.33236	1.33096	1.33080	1.33063	1.33043	
d(C ₂ C ₃)	1.50000	1.49904	1.49889	1.49872	1.49870	1.49868	1.49867	
d(C ₂ C ₄)	1.40358	1.41117	1.41255	1.41435	1.41455	1.41477	1.41498	
d(C ₄ N ₅)	1.38378	1.37991	1.37993	1.37860	1.37851	1.37842	1.37830	
d(N ₅ N ₆)	1.28685	1.28873	1.28911	1.28963	1.28969	1.28976	1.28984	
d(N ₆ C ₇)	1.42389	1.42296	1.42271	1.42231	1.42227	1.42222	1.42221	
d(C ₇ C ₈)	1.40039	1.40133	1.40152	1.40178	1.40180	1.40183	1.40185	
d(C ₇ C ₉)	1.40508	1.40565	1.40574	1.40583	1.40583	1.40584	1.40586	
(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	0.00226	0.09240	0.08680	0.05850	0.04906	0.03950	0.03068	
(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	0.00748	0.02689	0.02383	0.00949	0.00663	0.00396	0.00140	
d(N ₁ C ₂)	1.33992	1.33268	1.33159	1.33016	1.33000	1.32983	1.32967	
d(C ₂ C ₃)	1.49911	1.49789	1.49770	1.49745	1.49743	1.49740	1.49737	
d(C ₂ C ₄)	1.41375	1.42252	1.42396	1.42584	1.42604	1.42628	1.42647	
d(C ₄ N ₅)	1.37942	1.37469	1.37397	1.37297	1.37286	1.37273	1.37266	
d(N ₅ N ₆)	1.28902	1.29152	1.29196	1.29256	1.29263	1.29270	1.29277	
d(N ₆ C ₇)	1.42291	1.42135	1.42102	1.42062	1.42057	1.42052	1.42049	
d(C ₇ C ₈)	1.40079	1.40195	1.40211	1.40238	1.40241	1.40244	1.40247	
d(C ₇ C ₉)	1.40547	1.40608	1.40624	1.40646	1.40648	1.40651	1.40655	
(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	-0.00119	0.01786	0.01711	0.00588	0.00443	0.00293	0.00139	
(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	0.05320	0.04954	0.05157	0.04599	0.04556	0.04499	0.04457	
d(N ₁ C ₂)	1.34174	1.33498	1.33399	1.33282	1.33268	1.33251	1.33235	
d(C ₂ C ₃)	1.50172	1.50144	1.50141	1.50146	1.50145	1.50144	1.50144	
d(C ₂ C ₄)	1.41612	1.42357	1.42471	1.42601	1.42618	1.42636	1.42654	
d(C ₄ N ₅)	1.38084	1.37634	1.37572	1.37528	1.37519	1.37509	1.37498	
d(N ₅ N ₆)	1.29044	1.29372	1.29438	1.29548	1.29558	1.29568	1.29578	
d(N ₆ C ₇)	1.42140	1.41845	1.41777	1.41657	1.41650	1.41640	1.41635	
d(C ₇ C ₈)	1.40107	1.40234	1.40254	1.40276	1.40278	1.40281	1.40282	
d(C ₇ C ₉)	1.40558	1.40605	1.40606	1.40586	1.40586	1.40587	1.40588	
(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	2.56593	10.63705	12.61136	17.01608	17.16915	17.38201	17.57585	
(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	20.80358	20.55498	20.72885	21.51786	21.52607	21.54969	21.56878	

Tabela B2. Resultados MP2/6-31G(d) para alguns parâmetros geométricos selecionados (comprimentos e ângulos de ligações em Å e o, respectivamente) dos isômeros Z das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes.

Compostos	Parâmetros Geométricos	Fase						
		Gasosa $\epsilon = 1, 00$	Clorofórmio $\epsilon = 4, 71$	Tetrahidrofurano $\epsilon = 7, 42$	Acetona $\epsilon = 20, 49$	Etanol $\epsilon = 24, 85$	Metanol $\epsilon = 32, 61$	DMSO $\epsilon = 46, 70$
1A	d(N ₁ C ₂)	1.33490	1.32751	1.32645	1.32512	1.32497	1.32481	1.32517
	d(C ₂ C ₃)	1.49958	1.50033	1.50022	1.50009	1.50008	1.50006	1.49771
	d(C ₂ C ₄)	1.41151	1.41854	1.41982	1.42143	1.42160	1.42180	1.42303
	d(C ₄ N ₅)	1.38450	1.37206	1.37159	1.37103	1.37097	1.37090	1.37831
	d(N ₅ N ₆)	1.29943	1.30895	1.30902	1.30912	1.30913	1.30914	1.30088
	d(N ₆ C ₇)	1.40657	1.40472	1.40469	1.40461	1.40460	1.40459	1.40755
	d(C ₇ C ₈)	1.40717	1.40665	1.40662	1.40658	1.40658	1.40658	1.40667
	d(C ₇ C ₉)	1.42374	1.42335	1.42330	1.42324	1.42323	1.42323	1.42337
	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	0.00072	-0.01211	-0.01296	-0.00982	-0.00927	-0.00892	-0.00041
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	0.00000	-0.00442	-0.00443	-0.00333	-0.00325	-0.00316	0.00059
1B	d(N ₁ C ₂)	1.33420	1.32728	1.32632	1.32513	1.32500	1.32485	1.32465
	d(C ₂ C ₃)	1.49886	1.49993	1.49978	1.49959	1.49957	1.43296	1.49685
	d(C ₂ C ₄)	1.42255	1.42969	1.43098	1.43259	1.43276	1.36596	1.43479
	d(C ₄ N ₅)	1.38141	1.36704	1.36660	1.36607	1.36602	1.31290	1.37464

	d(N ₅ N ₆)	1.30156	1.31271	1.31279	1.31289	1.31289	1.31290	1.30369
	d(N ₆ C ₇)	1.40634	1.40316	1.40303	1.40280	1.40277	1.40274	1.40671
	d(C ₇ C ₈)	1.40726	1.40671	1.40670	1.40670	1.40670	1.40671	1.40699
	d(C ₇ C ₉)	1.42381	1.42355	1.42350	1.42343	1.42342	1.42341	1.42370
	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	-0.01087	-0.00453	-0.00498	-0.00549	-0.00569	-0.00584	-0.00620
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	-0.00476	-0.00050	-0.00065	-0.00110	-0.00120	-0.00124	-0.00138
	d(N ₁ C ₂)	1.33458	1.32892	1.32819	1.32725	1.32718	1.32705	1.32692
	d(C ₂ C ₃)	1.50142	1.50022	1.50009	1.49991	1.49991	1.49988	1.49987
	d(C ₂ C ₄)	1.42767	1.43510	1.43611	1.43738	1.43747	1.43765	1.43782
	d(C ₄ N ₅)	1.36968	1.36692	1.36659	1.36619	1.36615	1.36611	1.36605
1C	d(N ₅ N ₆)	1.31305	1.31342	1.31345	1.31348	1.31348	1.31349	1.31349
	d(N ₆ C ₇)	1.402237	1.40263	1.40258	1.40246	1.40244	1.40242	1.40240
	d(C ₇ C ₈)	1.40719	1.40688	1.40687	1.40687	1.40687	1.40687	1.40687
	d(C ₇ C ₉)	1.42367	1.42346	1.42342	1.42337	1.42335	1.42336	1.42335
	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	-0.00944	-0.00701	-0.00938	-0.00893	-0.01613	-0.01290	-0.01295
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	-0.03360	-0.03480	-0.03745	-0.03527	-0.03897	-0.03797	-0.03811
	d(N ₁ C ₂)	1.33394	1.32791	1.32695	1.32575	1.32562	1.32546	1.32533
	d(C ₂ C ₃)	1.50101	1.50028	1.50019	1.50008	1.50007	1.50006	1.50005
	d(C ₂ C ₄)	1.41102	1.41803	1.41918	1.42063	1.42079	1.42095	1.42114
	d(C ₄ N ₅)	1.37377	1.37136	1.37104	1.37066	1.37062	1.37058	1.37054
2A	d(N ₅ N ₆)	1.29753	1.29820	1.29832	1.29845	1.29847	1.29850	1.29850
	d(N ₆ C ₇)	1.41724	1.41637	1.41621	1.41599	1.41597	1.41592	1.41592
	d(C ₇ C ₈)	1.40139	1.40195	1.40207	1.40223	1.40225	1.40227	1.40229
	d(C ₇ C ₉)	1.40498	1.40547	1.40557	1.40570	1.40572	1.40575	1.40575
	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	0.01341	0.00943	0.00912	0.01020	0.01030	0.00930	0.00953
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	0.00779	0.00360	0.00367	-0.00670	-0.00660	0.00404	0.00394
	d(N ₁ C ₂)	1.33316	1.32728	1.32648	1.32543	1.32543	1.32522	1.32508
	d(C ₂ C ₃)	1.50082	1.49990	1.49991	1.49983	1.49983	1.49981	1.49981
	d(C ₂ C ₄)	1.42202	1.42950	1.43029	1.43158	1.43158	1.43186	1.43203
	d(C ₄ N ₅)	1.36795	1.36542	1.36510	1.36476	1.36476	1.36471	1.36465
2B	d(N ₅ N ₆)	1.30154	1.30272	1.30301	1.30325	1.30325	1.30326	1.30330
	d(N ₆ C ₇)	1.41424	1.41285	1.41250	1.41209	1.41209	1.41203	1.41196
	d(C ₇ C ₈)	1.40192	1.40266	1.40278	1.40295	1.40295	1.40299	1.40302
	d(C ₇ C ₉)	1.40538	1.40588	1.40592	1.40602	1.40602	1.40603	1.40607
	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	2.77879	9.29169	11.17546	12.26308	12.26308	12.39699	11.17546
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	0.28163	0.80084	2.35357	2.72421	2.72421	2.76725	2.35357
	d(N ₁ C ₂)	1.33412	1.32904	1.32833	1.32752	1.32739	1.32722	1.32720
	d(C ₂ C ₃)	1.50158	1.50090	1.50083	1.50082	1.50080	1.50079	1.50081
	d(C ₂ C ₄)	1.42786	1.43381	1.43468	1.43565	1.43580	1.43601	1.43603
	d(C ₄ N ₅)	1.36677	1.36456	1.36433	1.36409	1.36403	1.36400	1.36400
	d(N ₅ N ₆)	1.30276	1.30385	1.30398	1.30415	1.30419	1.30417	1.30421
2C	d(N ₆ C ₇)	1.41269	1.41126	1.41109	1.41084	1.41079	1.41080	1.41075
	d(C ₇ C ₈)	1.40230	1.40299	1.40310	1.40322	1.40323	1.40327	1.40326
	d(C ₇ C ₉)	1.40537	1.40589	1.40596	1.40603	1.40607	1.40609	1.40607
	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	-7.59039	-10.78874	-11.51889	-	-	-	-
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	-2.17070	-3.52758	-3.67418	-4.02229	-4.06302	-4.09273	-4.14541
	d(N ₁ C ₂)	1.33681	1.32984	1.32869	1.32724	1.32708	1.32690	1.32672
	d(C ₂ C ₃)	1.50180	1.50079	1.50063	1.50042	1.50040	1.50038	1.50035
	d(C ₂ C ₄)	1.40246	1.41044	1.41182	1.41361	1.41380	1.41402	1.41423
	d(C ₄ N ₅)	1.37184	1.36756	1.36688	1.36604	1.36595	1.36585	1.36573
3A	d(N ₅ N ₆)	1.30288	1.30404	1.30429	1.30464	1.30468	1.30472	1.30477
	d(N ₆ C ₇)	1.40645	1.40723	1.40720	1.40711	1.40709	1.40708	1.40706
	d(C ₇ C ₈)	1.40652	1.40597	1.40592	1.40589	1.40588	1.40588	1.40588
	d(C ₇ C ₉)	1.42707	1.42645	1.42635	1.42622	1.42620	1.42619	1.42617
	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	-0.00046	-0.00036	0.00000	0.00000	0.00383	0.00089	-0.00198
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	-0.00429	0.00051	0.00000	0.00000	0.00508	0.00654	0.01112
	d(N ₁ C ₂)	1.33629	1.32931	1.32830	1.32700	1.32685	1.32668	1.32652
	d(C ₂ C ₃)	1.50181	1.50038	1.50020	1.49998	1.49995	1.49993	1.49990
	d(C ₂ C ₄)	1.41257	1.42124	1.42260	1.42444	1.42465	1.42489	1.42511
	d(C ₄ N ₅)	1.36646	1.36196	1.36134	1.36057	1.36049	1.36040	1.36031
3B	d(N ₅ N ₆)	1.30612	1.30766	1.30795	1.30839	1.30844	1.30849	1.30855
	d(N ₆ C ₇)	1.40541	1.40562	1.40549	1.40525	1.40523	1.40519	1.40516
	d(C ₇ C ₈)	1.40646	1.40604	1.40603	1.40604	1.40605	1.40605	1.40606
	d(C ₇ C ₉)	1.42720	1.42672	1.42661	1.42647	1.42645	1.42642	1.42640
	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	0.00498	0.00139	-0.01172	-0.00259	-0.00206	-0.00084	0.00000
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	0.00148	-0.01259	0.00044	0.00384	0.00512	0.00620	0.00753
	d(N ₁ C ₂)	1.33721	1.33110	1.33040	1.32910	1.32898	1.32885	1.32871
	d(C ₂ C ₃)	1.50249	1.50101	1.50136	1.50056	1.50053	1.50050	1.50047
	d(C ₂ C ₄)	1.41854	1.42638	1.42580	1.42920	1.42936	1.42955	1.42975
3C	d(C ₄ N ₅)	1.36533	1.36150	1.36058	1.36031	1.36025	1.36017	1.36010
	d(N ₅ N ₆)	1.30694	1.30834	1.30926	1.30895	1.30898	1.30903	1.30907
	d(N ₆ C ₇)	1.40482	1.40489	1.40459	1.40465	1.40463	1.40461	1.40458
	d(C ₇ C ₈)	1.40650	1.40619	1.40617	1.40618	1.40618	1.40618	1.40618
	d(C ₇ C ₉)	1.42708	1.42658	1.42652	1.42639	1.42637	1.42635	1.42634

	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	0.03185	0.01980	2.61296	0.03637	0.03755	0.03897	0.02808
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	0.00627	0.00338	1.28818	0.00976	0.01014	0.01037	0.00580
	d(N ₁ C ₂)	1.33619	1.32984	1.32879	1.32748	1.32734	1.32717	1.32701
	d(C ₂ C ₃)	1.50251	1.50189	1.50179	1.50165	1.50163	1.50161	1.50159
	d(C ₂ C ₄)	1.40616	1.41389	1.41523	1.41697	1.41716	1.41738	1.41760
	d(C ₄ N ₅)	1.37311	1.37053	1.37017	1.36975	1.36917	1.36966	1.36962
	d(N ₅ N ₆)	1.29523	1.29706	1.29740	1.29784	1.29789	1.29794	1.29799
4A	d(N ₆ C ₇)	1.41969	1.41815	1.41782	1.41737	1.41731	1.41725	1.41719
	d(C ₇ C ₈)	1.40043	1.40141	1.40160	1.40184	1.40186	1.40189	1.40192
	d(C ₇ C ₉)	1.40504	1.40544	1.40551	1.40559	1.40560	1.40561	1.40562
	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	0.00165	0.07403	0.06538	0.02659	0.02251	0.01807	0.01461
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	-0.00370	0.00280	0.00108	-0.00506	-0.00724	-0.00563	-0.00552
	d(N ₁ C ₂)	1.33598	1.32990	1.32889	1.32764	1.32750	1.32734	1.32719
	d(C ₂ C ₃)	1.50253	1.50168	1.50157	1.50149	1.50148	1.50147	1.50146
	d(C ₂ C ₄)	1.41401	1.42064	1.42192	1.42356	1.42374	1.42395	1.42416
	d(C ₄ N ₅)	1.36668	1.36344	1.36295	1.36239	1.36233	1.36226	1.36220
4B	d(N ₅ N ₆)	1.30010	1.30294	1.30342	1.30400	1.30406	1.30412	1.30419
	d(N ₆ C ₇)	1.41625	1.41382	1.41336	1.41279	1.41273	1.41266	1.41259
	d(C ₇ C ₈)	1.40106	1.40228	1.40252	1.40284	1.40288	1.40292	1.40297
	d(C ₇ C ₉)	1.40541	1.40605	1.40617	1.40634	1.40637	1.40640	1.40643
	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	7.27522	7.62285	7.25980	5.84904	5.52029	5.09252	4.75173
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	1.67177	2.57070	2.60233	2.59684	2.58269	2.56727	2.55511
	d(N ₁ C ₂)	1.33675	1.33111	1.33028	1.32928	1.32921	1.32904	1.32892
	d(C ₂ C ₃)	1.50371	1.50297	1.50288	1.50275	1.50273	1.50270	1.50268
	d(C ₂ C ₄)	1.42011	1.42657	1.42759	1.42891	1.42908	1.42932	1.42946
	d(C ₄ N ₅)	1.36469	1.36198	1.36162	1.36115	1.36092	1.36084	1.36081
4C	d(N ₅ N ₆)	1.30152	1.30437	1.30478	1.30530	1.30512	1.30521	1.30526
	d(N ₆ C ₇)	1.41457	1.41192	1.41161	1.41119	1.41155	1.41145	1.41141
	d(C ₇ C ₈)	1.40144	1.40271	1.40291	1.40317	1.40322	1.40326	1.40329
	d(C ₇ C ₉)	1.40550	1.40606	1.40618	1.40632	1.40654	1.40656	1.40658
	(C ₇ C ₉ N ₆ N ₅)	8.03887	9.26588	9.27779	9.48966	-1.15911	-1.22380	-1.32370
	(N ₆ N ₅ C ₄ C ₂)	1.12863	1.69927	1.77808	1.97729	1.31932	1.35653	1.35080

Apêndice C

Propriedades Elétricas das azo-enaminonas

Tabela C1. Resultados MP2 para a razão $|\beta_{\text{vec}}|/\beta_{\text{tot}}$ para os isômeros Z das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.

Composto	$ \beta_{\text{vec}} /\beta_{\text{tot}}$						
	Gás	Clorofórmio	THF	Acetona	Etanol	Metanol	DMSO
1AZ	0,735410	0,721802	0,717348	0,71115	0,710446	0,709638	0,708941
1BZ	0,715423	0,712478	0,70974	0,705552	0,705054	0,704476	0,703894
1CZ	0,693863	0,696314	0,693871	0,68981	0,689318	0,68876	0,688154
2AZ	0,761506	0,735825	0,730268	0,722791	0,721956	0,721086	0,75903
2BZ	0,746462	0,728356	0,724555	0,718876	0,718333	0,717405	0,716797
2CZ	0,733609	0,715826	0,711504	0,705344	0,704721	0,703713	0,703001
3AZ	0,861051	0,848632	0,844856	0,839568	0,838976	0,838296	0,83764
3BZ	0,837667	0,832276	0,829964	0,826376	0,826042	0,825558	0,825088
3CZ	0,812865	0,815620	0,817145	0,81119	0,810847	0,810448	0,810046
4AZ	0,908654	0,885934	0,880851	0,873803	0,87301	0,872073	0,87114
4BZ	0,890758	0,875577	0,872522	0,868368	0,867902	0,867365	0,866813
4CZ	0,876390	0,863150	0,860431	0,856661	0,857323	0,856856	0,856378

Tabela C2. Resultados MP2 para a razão $|\beta_{\text{vec}}|/\beta_{\text{tot}}$ para os isômeros E das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.

Composto	$ \beta_{\text{vec}} /\beta_{\text{tot}}$						
	Gás	Clorofórmio	THF	Acetona	Etanol	Metanol	DMSO
1AE	0,810594	0,805885	0,803697	0,800635	0,800289	0,799892	0,799496
1BE	0,828279	0,825237	0,823629	0,821358	0,8211	0,820804	0,820509
1CE	0,837026	0,832914	0,829833	0,825517	0,82497	0,82441	0,823818
2AE	0,853726	0,834106	0,83135	0,827783	0,837033	0,836816	0,836508
2BE	0,871575	0,863476	0,862171	0,860574	0,86041	0,860225	0,860043
2CE	0,882816	0,857286	0,853216	0,847788	0,84717	0,846521	0,845815
3AE	0,911462	0,90776	0,906127	0,903851	0,903597	0,903307	0,90302
3BE	0,915891	0,914637	0,913783	#VALOR!	0,912408	0,912245	0,912084
3CE	0,915698	0,917574	0,916708	0,915231	0,915049	0,914836	0,91462
4AE	0,955914	0,945475	0,943256	0,940291	0,939946	0,939549	0,93915
4BE	0,955757	0,948432	0,9471	0,945389	0,9452	0,944984	0,944769
4CE	0,836867	0,881799	0,895011	0,926647	0,928489	0,930849	0,933043

Tabela C3. Resultados MP2 para a primeira hiperpolarizabilidade β_{vec} para os isômeros Z das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.

Composto	Gás	Clorofórmio	β_{vec} (10^{-30} esu)				
			THF	Acetona	Etanol	Metanol	DMSO
1AZ	-30,23225	-86,71213	-99,9204	-118,51347	-120,6578	-123,13113	-125,61213
1BZ	-31,58125	-94,02743	-109,20651	-130,9016	-133,42577	-136,34084	-139,27044
1CZ	-30,11341	-90,76618	-105,30987	-125,99731	-128,32506	-131,17019	-133,9570
2AZ	-41,85042	-101,34453	-114,04113	-131,28219	-133,22478	-135,43906	-137,07179
2BZ	-43,95553	-108,54856	-122,26798	-141,22292	-143,32308	-145,84262	-148,38482
2CZ	-42,57254	-106,12803	-119,66746	-137,48057	-139,62104	-141,93351	-144,14421
3AZ	-31,19788	-91,13582	-105,30272	-125,35699	-127,67849	-130,35548	-133,04245
3BZ	-33,76211	-100,69941	-116,91102	-140,1832	-142,92789	-146,05923	-149,20704
3CZ	-32,27738	-97,98427	-115,34447	-136,26936	-138,87389	-141,87944	-144,92382
4AZ	-45,35243	-111,87244	-126,20438	-145,72295	-147,92911	-150,45424	-152,97192
4BZ	-49,60994	-126,47824	-143,80647	-168,17155	-171,03063	-174,33327	-177,58818
4CZ	-48,62005	-124,17003	-140,84972	-163,62719	-169,15911	-172,31392	-175,32137

Tabela C4. Resultados MP2 para a primeira hiperpolarizabilidade β_{vec} para os isômeros E das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.

Composto	Gás	Clorofórmio	β_{vec} (10^{-30} esu)				
			THF	Acetona	Etanol	Metanol	DMSO
1AE	-41,71504	-122,44800	-142,02773	-169,97357	-173,22282	-176,97465	-180,74475
1BE	-52,34623	-152,08308	-176,68233	-212,12556	-216,27041	-221,06191	-225,88314
1CE	-58,6570	-165,53605	-190,57278	-226,18784	-230,25213	-235,10834	-239,8046
2AE	-56,36581	-130,15548	-146,65888	-169,15796	-191,51104	-195,25943	-198,78511
2BE	-69,28919	-175,63662	-199,98617	-233,92635	-237,82087	-242,30513	-246,79768
2CE	-77,52616	-176,92946	-197,29847	-225,25713	-228,38244	-232,06823	-235,6045
3AE	-41,1577	-123,79839	-144,13902	-173,41008	-176,82865	-180,77971	-184,75396
3BE	-51,82999	-153,64726	-179,071	-215,90788	-220,22667	-225,22343	-230,26049
3CE	-57,51197	-163,04147	-188,69109	-225,57026	-229,8841	-234,87258	-239,89335
4AE	-57,32311	-148,1072	-168,6975	-197,33319	-200,60405	-204,36731	-208,13236
4BE	-69,98895	-180,84781	-206,35754	-242,21205	-246,33749	-251,08861	-255,84932
4CE	-79,86707	-193,46324	-216,89384	-244,67608	-248,23697	-252,24488	-256,28448

Tabela C5. Resultados MP2 para a primeira hiperpolarizabilidade total β_{tot} para os isômeros Z das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.

Composto	Gás	Clorofórmio	β_{tot} (10^{-30} esu)				
			THF	Acetona	Etanol	Metanol	DMSO
1AZ	41,10938	120,13287	139,29145	166,65057	169,83398	173,51268	177,18277
1BZ	44,14346	131,97241	153,86829	185,53072	189,24198	193,53501	197,85709
1CZ	43,39965	130,35228	151,77158	182,65501	186,16231	190,44398	194,66137
2AZ	54,95747	137,72916	156,1634	181,63225	184,53299	187,82658	191,58312
2BZ	58,88512	149,03235	168,74914	196,44968	199,5217	203,29193	207,01106
2CZ	58,03167	148,25945	168,1895	194,9129	198,12257	201,69219	205,04112
3AZ	36,23232	107,39139	124,63979	149,3113	152,18376	155,50046	158,83006
3BZ	40,30491	120,99279	140,86279	169,63603	173,02743	176,92174	180,83782
3CZ	39,70815	120,1347	141,15538	167,98691	171,2701	175,06303	178,90809
4AZ	49,91166	126,27625	143,27553	166,76868	169,44715	172,52491	175,59969
4BZ	55,69406	144,45128	164,8171	193,66381	197,06211	200,99173	204,87481
4CZ	55,47765	143,85676	163,69672	191,00581	197,31087	201,10017	204,7242

Tabela C6. Resultados MP2 para a primeira hiperpolarizabilidade total β_{tot} para os isômeros E das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.

Composto	Gás	β_{tot} (10^{-30} seu)					
		Clorofórmio	THF	Acetona	Etanol	Metanol	DMSO
1AE	51,46231	151,94222	176,71811	212,29854	216,45042	221,24822	226,07329
1BE	63,19876	184,29021	214,51687	258,26202	263,39115	269,32371	275,29648
1CE	70,07797	198,74318	229,65207	273,99553	279,10363	285,18375	291,0892
2AE	66,02333	156,04195	176,41058	204,35067	228,79755	233,33619	237,63694
2BE	79,49883	203,40643	231,95655	271,8259	276,40422	281,67661	286,95959
2CE	87,81693	206,3833	231,24098	265,69982	269,58267	274,14359	278,55336
3AE	45,15571	136,37794	159,07149	191,85703	195,69415	200,1309	204,59558
3BE	56,58968	167,98714	195,96662	236,598 5	241,36856	246,88909	252,45524
3CE	62,80671	177,68755	205,83546	246,46259	251,22608	256,73741	262,28733
4AE	59,96679	156,64848	178,84587	209,86402	213,42087	217,5163	221,6179
4BE	73,22883	190,68082	217,88354	256,20356	260,61945	265,7068	270,80619
4CE	83,63215	205,08952	230,56415	261,38549	265,31016	269,74152	274,20967

Tabela C7. Resultados MP2 para o momento de dipolo μ para os isômeros Z das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.

Composto	Gás	μ (D)					
		Clorofórmio	THF	Acetona	Etanol	Metanol	DMSO
1AZ	8,16741	10,21553	10,54013	10,94645	10,99015	11,03987	11,08701
1BZ	9,24337	11,48103	11,82218	12,24519	12,29039	12,34167	12,39226
1CZ	9,76769	11,92417	12,23745	12,62468	12,6618	12,71038	12,75631
2AZ	6,35452	7,85357	8,081310	8,3627	8,39266	8,42661	9,341900
2BZ	7,43002	9,12715	9,379280	9,68161	9,70833	9,74857	9,78477
2CZ	7,92761	9,56101	9,790550	10,06795	10,09916	10,1358	10,16497
3AZ	8,68004	10,88902	11,24809	11,7047	11,75431	11,81076	11,86636
3BZ	9,61314	12,0389	12,42270	12,91074	12,96403	13,02472	13,08459
3CZ	10,01326	12,3731	12,76036	13,19148	13,24036	13,29593	13,35164
4AZ	6,84614	8,42809	8,677110	8,99151	9,025270	9,06414	9,102590
4BZ	7,80097	9,68886	9,984520	10,35262	10,39226	10,43734	10,48179
4CZ	8,19282	10,03743	10,31809	10,66891	10,72196	10,76801	10,81010

Tabela C8. Resultados MP2 para o momento de dipolo μ para os isômeros E das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.

Composto	Gás	μ (D)					
		Clorofórmio	THF	Acetona	Etanol	Metanol	DMSO
1AE	8,81882	10,96288	11,29621	11,71086	11,75524	11,80561	11,85531
1BE	10,17583	12,5275	12,8785	13,31177	13,35796	13,41035	13,46201
1CE	10,89393	12,72958	13,04974	13,43874	13,47823	13,52644	13,5708
2AE	6,91684	8,30001	8,53788	8,82956	9,09083	9,13062	9,16533
2BE	8,2466	10,0934	10,36001	10,68062	10,71432	10,75242	10,78988
2CE	8,92907	10,21309	10,43598	10,71069	10,73875	10,7738	10,80525
3AE	9,59687	12,01794	12,40892	12,90474	12,95845	13,01956	13,08005
3BE	10,91539	13,59948	14,0248	14,56167	14,61967	14,68569	14,75094
3CE	11,6214	14,22195	14,61827	15,11338	15,16662	15,22713	15,28693
4AE	7,74393	9,55849	9,84322	10,19731	10,23585	10,27968	10,32316

4BE	9,0504	11,15817	11,48187	11,89387	11,9385	11,98924	12,03944
4CE	9,30344	11,29046	11,58082	11,90768	11,94902	11,99508	12,04121

Tabela C9. Resultados MP2 para a polarizabilidade linear média $\langle\alpha\rangle$ para os isômeros Z das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.

Composto	Gás	Clorofórmio	α (10^{-24} esu)				
			THF	Acetona	Etanol	Metanol	DMSO
1AZ	30,39734	39,04024	40,57494	42,57855	42,79975	43,05255	43,30300
1BZ	32,91097	42,34429	44,03581	46,25793	46,50431	46,78610	47,06645
1CZ	38,12591	48,61913	50,50259	52,98814	53,26212	53,58161	53,89763
2AZ	29,67501	38,08254	39,55769	41,47261	41,68312	41,92280	42,16146
2BZ	32,25361	41,37844	42,96294	45,03939	45,26396	45,52994	45,79484
2CZ	37,46609	47,70506	49,50624	51,83487	52,10018	52,39753	52,68586
3AZ	32,24030	40,82291	42,34800	44,34400	44,56493	44,81726	45,06830
3BZ	34,77466	44,09734	45,76377	47,96224	48,20661	48,48597	48,76388
3CZ	40,06423	50,40935	52,39584	54,71717	54,99024	55,30295	55,61559
4AZ	31,52239	39,95698	41,44371	43,38119	43,59513	43,83917	44,08162
4BZ	34,19373	43,54211	45,21593	47,42763	47,67622	47,96107	48,24214
4CZ	39,52493	49,91002	51,76386	54,19947	54,59614	54,91409	55,22246

Tabela C10. Resultados MP2 para a polarizabilidade linear média $\langle\alpha\rangle$ para os isômeros E das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.

Composto	Gás	Clorofórmio	α (10^{-24} esu)				
			THF	Acetona	Etanol	Metanol	DMSO
1AE	30,50649	39,39584	40,99031	43,07915	43,31026	43,57444	43,83712
1BE	33,29983	43,02956	44,79073	47,11189	47,36974	47,66476	47,95841
1CE	39,17759	49,86759	51,81565	54,39003	54,67411	55,00461	55,32918
2AE	29,75544	37,84991	39,30276	41,18820	42,10608	42,36753	42,61616
2BE	32,61612	42,11649	43,81634	46,03777	46,28344	46,56427	46,84349
2CE	38,52117	48,48852	50,25480	52,59030	52,84801	53,14795	53,43896
3AE	32,39250	41,33671	42,95290	45,08201	45,31847	45,58899	45,85823
3BE	35,20562	45,00234	46,78866	49,15513	49,41882	49,72072	50,02164
3CE	41,11987	51,83056	53,78023	56,37015	56,65974	56,99161	57,32252
4AE	31,63112	40,38209	41,94568	43,99168	44,21795	44,47659	44,73373
4BE	34,51358	44,17347	45,91037	48,20182	48,45646	48,74773	49,03754
4CE	40,38544	50,93460	52,78406	55,06686	55,33676	55,64278	55,94923

Tabela C11. Resultados MP2 o gap de energia HOMO-LUMO para os isômeros Z das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.

Composto	Gás	Clorofórmio	Band Gap (eV)				
			THF	Acetona	Etanol	Metanol	DMSO
1AZ	8,46383	8,26981	8,23471	8,19008	8,18546	8,17974	8,1743
1BZ	8,3822	8,17077	8,13267	8,08369	8,07851	8,07226	8,06628
1CZ	8,34165	8,12968	8,09349	8,04722	8,0426	8,03661	8,0309
2AZ	8,75581	8,53703	8,50165	8,45867	8,45403	8,44887	8,44369
2BZ	8,64424	8,42192	8,38873	8,34546	8,34111	8,33539	8,32995
2CZ	8,61377	8,38629	8,35308	8,31526	8,31063	8,3060	8,30192

3AZ	8,58955	8,38491	8,34873	8,30274	8,29785	8,29213	8,28668
3BZ	8,49894	8,27743	8,23906	8,19008	8,18491	8,17866	8,17294
3CZ	8,46275	8,22655	8,17457	8,13947	8,13431	8,12859	8,12287
4AZ	8,91282	8,65976	8,62112	8,57377	8,56859	8,56288	8,55744
4BZ	8,77432	8,50574	8,46465	8,41322	8,4075	8,40098	8,39472
4CZ	8,71907	8,45077	8,41213	8,36669	8,35009	8,34437	8,3392

Tabela C12. Resultados MP2 o gap de energia HOMO-LUMO para os isômeros E das azo-enaminonas em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções de base 6-31G+p.

Composto	Gás	Band Gap (eV)					
		Clorofórmio	THF	Acetona	Etanol	Metanol	DMSO
1AE	8,4886	8,25077	8,21049	8,16016	8,15498	8,14873	8,14274
1BE	8,38737	8,12369	8,0807	8,02709	8,02165	8,01511	8,00886
1CE	8,3539	8,02028	7,98029	7,93158	7,9264	7,92042	7,9147
2AE	8,7452	8,55064	8,51607	8,47418	8,4075	8,40152	8,39608
2BE	8,62465	8,35662	8,31662	8,26845	8,26356	8,25784	8,2524
2CE	8,58519	8,31145	8,26818	8,24097	8,23689	8,23254	8,22791
3AE	8,6086	8,36043	8,31879	8,26682	8,26138	8,25512	8,24859
3BE	8,50955	8,226	8,18029	8,12341	8,11743	8,11063	8,10383
3CE	8,47254	8,18138	8,13566	8,07879	8,0728	8,066	8,05947
4AE	8,89377	8,60941	8,56751	8,5169	8,51173	8,50574	8,49975
4BE	8,76533	8,45649	8,41213	8,35907	8,35363	8,34736	8,34111
4CE	8,65132	8,35498	8,32016	8,28804	8,2837	8,27906	8,27417

Apêndice D

Apresentações de Trabalhos em congressos e palestras

Palestra no II Simpósio de Química Teórica e Estrutural de Anápolis (IISQTEA)

Título: **Rovibrational Spectroscopic Constants of the Interaction between Ammonia and Metallo-Phthalocyanines: A Theoretical Protocol for Ammonia Sensor Design.**

Ano: 2017 Local: Anápolis – GO, Brasil

Palestra no I Workshop de Química Teórica no DF

Título: **Optimization of Long-Range Corrected Functionals by means of the Minimum Polarizability and the Maximum Hardness Principles in Polibutatriene Oligomers.**

Ano: 2015 Local: Brasília-DF, Brasil

Apresentação de Resumo no XVIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT)

Título: **Optimization of Long-Range Corrected Functionals by means of the Minimum Polarizability and the Maximum Hardness Principles in Polibutatriene Oligomers.**

Ano: 2015 Local: Pirenópolis-GO, Brasil

Apresentação de Resumo na 66ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC)

Título: **Estudo QTAIM de Interações Agósticas em Catalisadores Organometálicos.**

Ano: 2014 Local: Rio Branco-AC, Brasil.

Apresentação de Resumo no XVII Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT)

Título: **Tunned Range Hybrid Funcional and the Maximum Hardness and Minimum Polarizability Principles.**

Ano: 2013 Local: Angra dos Reis-RJ, Brasil.

Apêndice E

Artigos Diversos Publicados no Período de Doutorado

1. Almeida, Leonardo R.; Anjos, Murilo M.; Ribeiro, Gabriela C.; Valverde, Clodoaldo; **Machado, Daniel F. S.**; Oliveira, Guilherme R.; Napolitano, Hamilton B.; de Oliveira, Heibbe C. B. *Synthesis, structural characterization and computational study of a novel amino chalcone: a potential nonlinear optical material*. New Journal of Chemistry, v. 41, p. 1744-1754, **2017**.
2. Valverde, Clodoaldo; Rodrigues, Rosemberg F. N.; **Machado, Daniel F. S.**; Baseia, Basílio; de Oliveira, Heibbe C. B. *Effect of the crystalline environment on the third-order nonlinear optical properties of L-arginine phosphate monohydrate: a theoretical study*. Journal of Molecular Modeling (Print), v. 23, p. 1-9, **2017**
3. Baggio, Alan R.; **Machado, Daniel F. S.**; Carvalho-Silva, Valter H.; Paterno, Leonardo G.; de Oliveira, Heibbe C. B. *Rovibrational spectroscopic constants of the interaction between ammonia and metallo-phthalocyanines: a theoretical protocol for ammonia sensor design*. PCCP. Physical Chemistry Chemical Physics (Print), v. 1, p. 1-10, **2017**.

Artigo Capa do Phys. Chem. Chem. Phys., **2017**, 19, 10843, The Journal of Physical Chemistry Chemical Physics.

4. **Machado, Daniel F. S.**; Silva, Rodrigo A. L.; de Oliveira, Ana Paula; Carvalho-Silva, Valter H.; Gargano, Ricardo; Ribeiro, Luciano; de Oliveira, Heibbe C. B. *A novel analytical potential function for dicationic diatomic molecular systems based on deformed exponential function*. Journal of Molecular Modelling. v. 23, p. 1-10, **2017**.
5. **Machado, Daniel F. S.**; Lopes, Thiago O.; Lima, Igo T.; da Silva Filho, Demétrio A.; de Oliveira, Heibbe C. B. *Strong Solvent Effects on the Nonlinear Optical Properties of Isomers from Azo-Enaminone Derivatives*. Journal of Physical Chemistry C. p. 17658-17669, **2016**.

Apêndice F

Disciplinas Cursadas

Código	Disciplina	Descrição
IQD-314072		Métodos de Separação
IQD-314862		Tópicos em Físico-Química
IQD-314056		Tópicos em Química Inorgânica
IQD-314340		Técnica de Pesquisa 1
IQD-314528		Tópicos em Físico-Química 2
IQD-314218		Seminário de Química 1
IQD-314471		Estágio de Docência no Ensino de Graduação em Química 1
IQD-314919		Físico-Química Avançada
IQD-314358		Técnica de Pesquisa 2
IQD-314480		Estágio de Docência no Ensino de Graduação em Química 2
IQD-314552		Química Inorgânica Avançada
IQD-315052		Cinética e Processos Catalíticos Moleculares
IFD-31651		Física Molecular 2
IQD-317675		Seminário de Química 2
IFD-317675		Tópicos de Física 2
IFD-3170047		Física Atômica e Molecular 1
IQD-314528		Tópicos em Físico-Química 2
Total de Créditos		Obtidos
Exigidos		
40		64

Apêndice G

Artigo Principal

Strong Solvent Effects on the Nonlinear Optical Properties of *Z* and *E* Isomers from Azo-Enaminone Derivatives

Daniel F. S. Machado,^{*,†} Thiago O. Lopes,[†] Igo T. Lima,[‡] Demétrio A. da Silva Filho,[§] and Heibbe C. B. de Oliveira^{*,†}

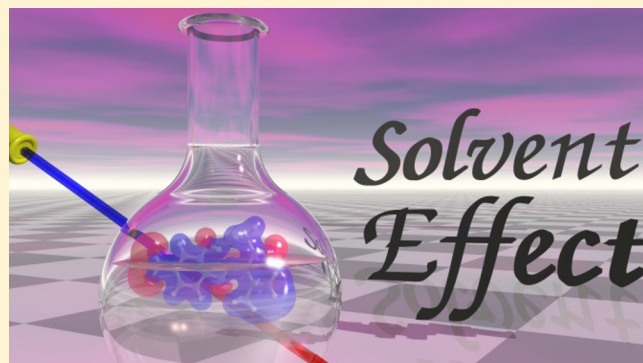
[†]Laboratório de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular (LEEDMOL), Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70904-970 Brasília, DF Brazil

[‡]Coordenação de Ciência e Tecnologia, Universidade do Maranhão, 65800-000 Balsas, Maranhão Brazil

[§]Instituto de Física, Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, 70910-900 Brasília, Distrito Federal, Brazil

Supporting Information

ABSTRACT: We calculated the nonlinear optical properties of 24 azo-enaminone derivatives, incorporating solvent effects on their geometric and electronic structure, to assess the impact of the environment on these properties. Namely, we incorporated chloroform, tetrahydrofuran, acetone, ethanol, methanol, and dimethyl sulfoxide in our calculations and compared our results incorporating solvent effects with our gas-phase calculations. To account for the electron correlation effects on NLO properties, we performed the calculations at MP2/6-31G(p)//MP2/6-31G(d) level set. The polarizable continuum model was used to simulate the presence of the solvent. The exponents of p extra functions added to heavy atoms were obtained, imposing the maximization of the first hyperpolarizability. Two structural configurations (*Z* and *E*) of azo-enaminones were investigated to assess the isomeric effects of the electric properties. Our results show that both solvent polarity and relative strength of the donor groups have a significant impact on the electric properties but more strikingly on the first hyperpolarizability β .



1. INTRODUCTION

The search for novel nonlinear optical (NLO) materials for photonic applications has found advantageous structures among organic molecules and, in many cases, with superior performance compared with what was found in inorganic systems. Since 1970, when Davydov and coworkers reported a strong second harmonic generation (SHG) in organic compounds,¹ this sort of molecules has been widely employed for technological utilities. Conjugated molecules, composed of a conjugated bridge that separates an electron donor group (D) from an electron acceptor group (A), were extensively investigated due to the large optical nonlinearity. The nonlinearities arise from the intramolecular charge transfer (ICT) between these groups of opposite nature. Recently, highly unsaturated organic frameworks have gained special attention in the attempt to optimize their nonlinear responses, aiming for large dipole moments and (hyper) polarizabilities.

Organic materials are currently one of the most promising source for countless photonic studies, whether theoretical or experimental. These include light emission transistors employing charge-transfer polymers,² organic photodiodes for imaging,³ organic photovoltaics with conjugated polymers,⁴ two-photon absorption⁵ and SGH.⁶ An interesting class of organic materials for NLO applications holds those containing

enaminone derivatives that present the conjugated system $N=C=C=O$. In particular, one class of enaminones, the azo-enaminones, has been shown to be a stable and asymmetric electron-delocalization compound suitable for NLO applications. This class differs from the other enaminones by the incorporation of azo-group to the enaminone framework.^{7,8} These molecules are synthesized from the azo coupling between quinone diazides and aliphatic enaminones, and the authors indicated a tendency for two intramolecular hydrogen bonds with the azo group and a planar structure for the azo-conjugated system.^{8,9}

Because of the mesomeric effect of acyl and amino substituents on the double bonding, enaminones show the so-called push–pull or donor–acceptor molecular systems that induce asymmetric polarization, enhancing the quadratic NLO property. The mesomeric effect, associated with the delocalization of π -electrons, polarizes the olefinic carbons and thus stabilizes the polarized structure. In addition, the mesomeric effect can give rise to coexisting isomers, hindering σ -bonding rotations (increasingly π -character of $N-C$ and $C-CO$

Received: February 15, 2016

Revised: July 1, 2016

bonding)¹⁰ or remarkably lowering the isomerization barrier for substituted olefinic fragments¹¹ (lower π -character of C=C). As a result, their interconversion relies on the nature of substituents that might promote structural tensions or increase the planarity for π -conjugations.¹² Systematic studies have shown that increasing the conjugations by adding functional groups, with electron-accepting and -donating character at the ends of the conjugated bridge, promotes the charge-transfer processes. These modifications decrease the HOMO–LUMO energy gap, enhancing nonlinear responses of such molecular systems. Consequently, polarizabilities and hyperpolarizabilities can be modulated by modifying the D–A groups attached to a conjugated bridge, allowing for the design of molecular structures that increase the NLO responses.

On the basis of AM1 calculations, Kascheres reported that donor–acceptor conjugation of azo-enaminones displays a significant value of the molecular first hyperpolarizability, β , stressing that those azo-enaminones present a promising class of molecules for second-harmonic generation.¹³ In addition, based on theoretical finite field (FF) static calculations, Kascheres reported that the incorporation of a nitro group (electron-acceptor character) in *p*-nitro azo-enaminones resulted in the highest value of β among the investigated structures, and therefore these are potential structures for nonlinear optics.¹³ In this work, we turn our attention to the NLO properties of highly polarizable azo-enaminone chromophores, which lack inversion symmetry and therefore can exhibit large second-order NLO responses as well as modulating their substituents. Currently, the rational synthesis of chromophores for NLO applications is performed by amplification of the desired property, as reported by Dudley,¹⁴ who studied conjugated oligothiophene chromophores for designing large linear and nonlinear absorption cross sections. Dudley reported that rationally designed molecules were obtained by varying acceptor/donor moieties linked to the same π -center.¹⁴

Model-driven studies are a trend for rational synthesis of organic molecules, as depicted by Sharma and coworkers, whose approach accelerates the identification of potential polymer dielectrics in quantitative agreement with measured properties.¹⁵ Following this trend, we propose here to assess the impact of relative orientation of donor groups in the conformational isomers of *p*-nitro azo-enaminones with regard to their NLO properties, including the impact of solvation effects.

Previous NLO studies related to *p*-nitro azo-enaminones were performed by one of our coworkers, calculating static and dynamic hyperpolarizability at the MP2 level.^{16,17} It was found that isomerization effects on polarizabilities are more relevant than those observed for dipole moments. Additionally, enhanced first hyperpolarizability values for the *E* isomers occur when stronger donor groups are incorporated into the *p*-nitro azo-enaminone backbone. Similar trends were obtained when dynamic calculations were performed, evaluating how the inclusion of frequency dispersion effects influenced the SHG process. Following this study, we modified the azo-enaminone structures with different donor strength to obtain an optimal NLO structure. Notably, these previous studies did not take into account the solvent effects on azo-enaminone's NLO properties. The electronic properties of π -conjugated organic systems are highly susceptible to changes in the properties of the surrounding medium, so that the solvent's polarity is a key factor that can affect the range of hyperpolarizability. Many

theoretical and experimental investigations reporting the solvent effects have been recently carried out to evaluate the interference of the medium in the electronic structure and properties of organic molecules.^{18–21}

We have used solvent polarity to increase NLO properties, selecting a range of dielectric constants that comprises 1.0–46.7. Namely, calculations were performed in chloroform, tetrahydrofuran (THF), acetone, ethanol, methanol, dimethyl sulfoxide (DMSO), and gas phase. For that purpose, we used a continuum solvation model to simulate the solvent's influence on azo-enaminones' geometric and electronic structure. Full quantum-mechanical treatment of a solute in solution is not computationally affordable, but still within quantum-mechanical approaches a very popular method is the polarized continuum model (PCM),²² which has successfully described many NLO processes in liquid phase.^{23–26} In these models, the solute is modeled as a system embedded in a dielectric cavity, such that the Coulombic solute–solvent interaction is screened in the Hamiltonian solute.²⁷ Despite the approximations involved in PCM approaches, it has been shown in the literature that implicit treatment of solvent effects predicts similar contrasts to those shown by explicit approaches, as reported by Quertinmont and coworkers.²⁸ The authors drew attention to the fact that implicit models (PCM) are well-suited to describing the variations in NLO responses of molecular switches and are therefore suitable for the present study.

In short, the main goal of this work is to assess the strong solvent impact on geometric and NLO properties of azo-enaminone derivatives because previous studies on these systems were performed only in vacuum regime. To do so, we have calculated the dipole moment, linear polarizability, and first hyperpolarizability, including solvation interactions at MP2/6-31G(p)//MP2/6-31G(d) level of theory, to include electron correlation in combination with the FF approach. Besides electron correlations, other effects such as frequency dispersion and vibrational contributions to the NLO properties are not considered here, but they are expected to be negligible for the static properties. We propose the present study as a more realistic source of results than the previous investigations reported in the literature, and it will provide a good comparison with future experimental measurements.

2. METHODS

The azo-enaminone derivatives studied in this work are summarized in Figure 1. The *Z* and *E* isomers were included to account for isomerization effects on NLO properties, as experimental studies point out that the two isomers coexist in solution.²⁹ Indeed, Fonseca and coworkers concluded that *Z* isomers are more stable than the *E* counterparts, by at most 3 kcal/mol, when employing the same level of theory as used here.¹⁶ The donor strength is modified by substituting the D, X, and Y positions of such isomers with the groups depicted in Table 1.

All geometries were fully optimized at the MP2/6-31G(d) level in gas phase and in the different types of solvents used in this study. Harmonic frequency calculations were performed to verify whether we had located a genuine minimum.

The static permanent dipole moment (μ_i), the linear dipole polarizability (α_{ii}), and the first dipole hyperpolarizability (β_{ijk}) computations were performed numerically, based on FF schemes.³⁰ Within FF methods, choice of electric-field intensity must be made so as to guarantee numerical stability of the results. Here we used positive and negative field strengths that

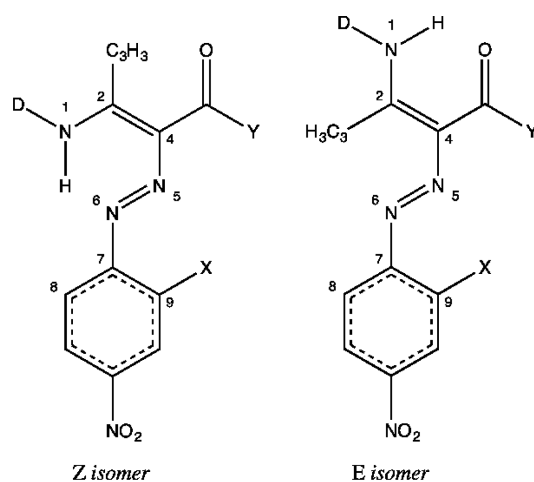


Figure 1. General structures of the *p*-nitro azo-enaminone isomers investigated in this work.

Table 1. Substituents and Label of the Azo-Enaminone Isomers As Presented in Figure 1

compounds	substituents		
	D	X	Y
1A	H	OH	CH ₃
1B	CH ₃	OH	CH ₃
1C	C(CH ₃) ₃	OH	CH ₃
2A	H	H	CH ₃
2B	CH ₃	H	CH ₃
2C	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃
3A	H	OH	OCH ₂ CH ₃
3B	CH ₃	OH	OCH ₂ CH ₃
3C	C(CH ₃) ₃	OH	OCH ₂ CH ₃
4A	H	H	OCH ₂ CH ₃
4B	CH ₃	H	OCH ₂ CH ₃
4C	C(CH ₃) ₃	H	OCH ₂ CH ₃

encompass values on the order $F = 0.001$ au (1 au of electric field = 5.1422×10^{11} V·m⁻¹). To calculate the NLO properties, the exponents of *p* extra functions added on heavy atoms are $\zeta_p = 0.03$ on carbon atoms, $\zeta_p = 0.04$ on nitrogen atoms, and $\zeta_p = 0.07$ on oxygen atoms.^{16,31} This choice of exponents for the *p* functions on each heavy atom was determined at HF level, following the strategy of Fonseca and coworkers, imposing the maximization of the first hyperpolarizabilities.¹⁶ This is justified because calculations of hyperpolarizabilities are typically more difficult to converge with increasing basis set compared with linear polarizability calculations.^{32,33}

Here we seek to assess the impact of solvation on electric properties of the azo-enaminone derivatives, with special attention paid to those normally measured by experiments, such as the dipole moment magnitude

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

the average linear polarizability

$$\alpha = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (2)$$

the vector component of the first hyperpolarizability

$$\beta_{vec} = \sum_i \frac{\beta_i \mu_i}{\mu}; [i = x, y, z] \quad (3)$$

where $\beta_i = \sum_k \beta_{ikk}$ [$k = x, y, z$]. The component β_{vec} is the quantity measured by electric-field-induced second-harmonic generation (EFISH)^{34,35} or hyper-Rayleigh scattering (HRS),³⁶ making it an important quantity for NLO molecules. Another interesting quantity is the intrinsic first hyperpolarizability

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (4)$$

Note that $\beta_{vec}/\beta_{tot} = \cos \theta$, where θ is the angle between the vector formed by β_{vec} components and the dipole moment vector. The β_{tot} value can be used to estimate the charge transfer among donor and acceptor groups in push-pull systems. For molecules with strong D–A groups, the ICT is unidirectional and parallel to the molecular dipole moment, so that one of the components accounts for almost all of the NLO response, thus approximating the β_{vec} and β_{tot} values.³⁷ This implies that the ratio β_{vec}/β_{tot} indicates which molecules have a maximum charge delocalization when the β_{vec}/β_{tot} approaches the unity.

The atomic charges were computed using the CHELPG procedure at MP2/6-31G(p) level. To include the solvent effects in our quantum mechanics calculations, we have employed the self-consistent reaction field (SCRF) approach with the polarizable continuum model (PCM).^{22,28} In this work, all geometric and electronic structure calculations were performed using the Gaussian09 package.³⁸

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Geometries. The PCM-MP2/6-31G(d)-optimized geometrical parameters are listed in Table 2. To avoid proliferation of tables we present here only the gas-phase and DMSO results for some isomers, and the remaining results are presented in the Supporting Information (SI) file. We selected these geometrical parameters to estimate the changes in bond distances and angle deformations of the π -conjugated framework between donor–acceptor groups when surrounded by a polar solvent. Going from type-1 molecules to type-2 molecules and from type-3 to -4, the main difference is that the former molecules have a hydroxyl group OH substituting the ring. Other differences are the substitution of one of the hydrogens in the amino group (N1HD) for the alkyl (methyl and *t*-butyl) whose donor strength is weaker than in amino groups but still increases the net donor strength. From Table 2, we see that almost all bond distances were not significantly modified by the solvent or by isomeric effects. The most significant differences lie in C4–N5 and N5–N6 bonds, especially in the gas phase. For example, going from 1CZ to 1CE, these differences are +0.016 and –0.009 Å in gas phase, respectively, whereas in DMSO they are +0.007 and –0.007 Å.

In the same way, all bond distances were not overly affected by changing the donor groups attached to the π -bridge, except for the C7–C9 bond distances, which are smaller in type-2 and -4 than in -1 and -3 ones. This is due to the conjugation between the substituent X and the ring that occurs whenever the former has filled or unfilled orbitals of suitable size and symmetry available for mixing with the π orbitals of the ring, which is the case of the oxygen atom in the hydroxyl group.³⁹ As a result, the presence of the donor OH group in X position raises the electron density in the ring, increasing the *s* character of the hybrid orbital of C9 used in the σ bond with OH. This

Table 2. MP2/6-31G(d) Results for Optimized Geometrical Parameters^a

	GAS												
	1AE	1CE	2AE	2CE	4BE	4CE	1AZ	1CZ	2AZ	2BZ	2CZ	4BZ	4CZ
d(N1C2)	1.335	1.338	1.336	1.336	1.340	1.342	1.335	1.335	1.334	1.333	1.334	1.338	1.337
d(C2C3)	1.499	1.499	1.499	1.499	1.499	1.502	1.491	1.501	1.501	1.501	1.501	1.502	1.504
d(C2C4)	1.411	1.432	1.410	1.427	1.414	1.416	1.411	1.428	1.411	1.422	1.428	1.414	1.420
d(C4N5)	1.384	1.377	1.385	1.380	1.379	1.381	1.384	1.361	1.374	1.368	1.367	1.367	1.365
d(N5N6)	1.299	1.304	1.289	1.291	1.289	1.290	1.291	1.313	1.297	1.301	1.303	1.300	1.301
d(N6C7)	1.406	1.406	1.422	1.420	1.423	1.421	1.407	1.402	1.417	1.414	1.413	1.416	1.414
d(C7C8)	1.407	1.407	1.402	1.402	1.401	1.401	1.407	1.407	1.404	1.402	1.402	1.401	1.401
d(C7C9)	1.424	1.424	1.405	1.406	1.406	1.406	1.423	1.424	1.405	1.405	1.405	1.405	1.405
(C7C9N6N5)	-0.005	-0.002	0.057	0.208	-0.002	2.566	0.000	-0.001	0.013	2.779	-7.59	7.275	8.039
(N6N5C4C2)	0.056	0.016	0.111	-0.011	0.053	20.80	0.000	-0.034	0.001	0.282	-2.17	1.671	1.128
ΔE	1.07	1.75	1.29	2.02	2.93	3.32							
	DMSO												
	1AE	1CE	2AE	2CE	4BE	4CE	1AZ	1CZ	2AZ	2BZ	2CZ	4BZ	4CZ
d(N1C2)	1.325	1.327	1.327	1.329	1.321	1.332	1.325	1.327	1.325	1.325	1.327	1.327	1.329
d(C2C3)	1.498	1.501	1.498	1.501	1.498	1.501	1.498	1.491	1.500	1.491	1.500	1.501	1.503
d(C2C4)	1.423	1.433	1.421	1.432	1.426	1.427	1.423	1.438	1.421	1.432	1.436	1.424	1.421
d(C4N5)	1.378	1.373	1.379	1.376	1.373	1.375	1.378	1.366	1.370	1.365	1.364	1.362	1.360
d(N5N6)	1.301	1.306	1.289	1.296	1.293	1.296	1.301	1.313	1.298	1.303	1.304	1.304	1.305
d(N6C7)	1.407	1.405	1.422	1.416	1.420	1.416	1.407	1.402	1.416	1.412	1.4105	1.413	1.411
d(C7C8)	1.407	1.407	1.403	1.403	1.403	1.403	1.407	1.407	1.402	1.403	1.403	1.403	1.403
d(C7C9)	1.423	1.425	1.406	1.406	1.406	1.406	1.423	1.423	1.406	1.406	1.406	1.406	1.406
(C7C9N6N5)	0.000	1.691	0.080	-20.68	0.002	17.56	0.000	-0.013	0.001	11.17	-13.50	4.751	-1.32
(N6N5C4C2)	-0.001	-21.74	0.146	-21.67	0.045	21.57	0.001	-0.038	0.003	2.35	-4.14	2.555	1.350
ΔE	1.82	1.79	2.09	2.27	4.01	3.99							
rmsd	0.016	0.615	0.021	0.740	0.009	0.239	0.011	0.012	0.010	0.179	0.135	0.113	0.156

^aBond distances (in Å), dihedral angles (in degrees), relative total energies between Z and E isomers (in kcal/mol), and root mean square deviations of atomic positions (rmsd in Å).

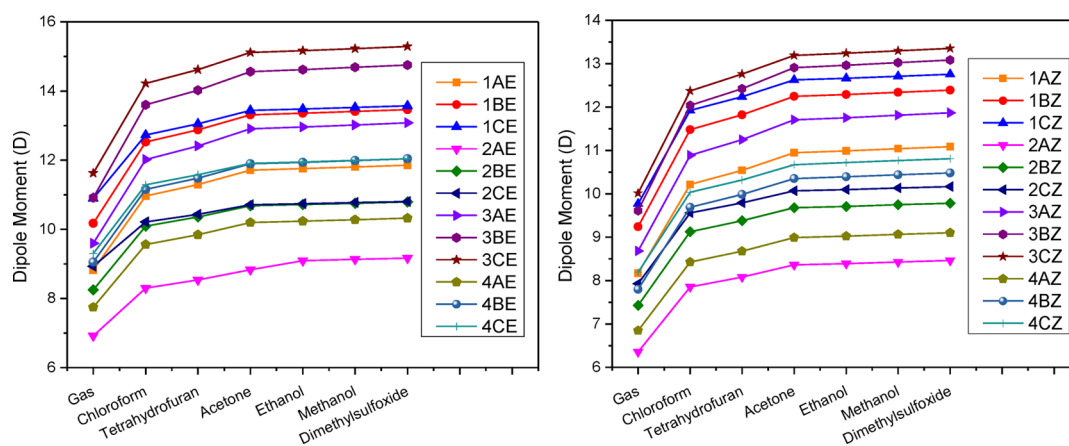


Figure 2. PCM-MP2/6-31G(p) results for dipole moment (in Debye) of E and Z azo-enaminone isomers in gas phase ($\epsilon = 1.00$), chloroform ($\epsilon = 4.71$), tetrahydrofuran ($\epsilon = 7.42$), acetone ($\epsilon = 20.49$), ethanol ($\epsilon = 24.85$), methanol ($\epsilon = 32.61$), and dimethyl sulfoxide ($\epsilon = 46.70$).

leads to a rise in the p character of the other two hybrid orbitals of C9, also increasing the adjacent bond distances (C7C9). Going from type-3 to -4, the key substitution occurs in Y position bonded to the carbonyl group, where an ester derivative ($R'(C=O)OCH_2CH_3$) group is formed. Inspecting the bond distances and dihedral angles, we see that these structures kept their planarity, and the distances were weakly affected by the solvent's presence. The remarkable exceptions lie in molecules of class CE, whether type-1, -2, or -4, where accentuated torsion occurred with respect to the plane of the p-nitrobenzene ring. We can see from Table 1 that for 2CE and 2CZ, both in DMSO, the C7C9N6N5 dihedral angles were

twisted by -20.68 and -13.50° , respectively. For the N6N5C4C2 dihedral angle, the most twisted molecule was 4CE, with 21.27 and 20.80° for DMSO and gas phase, respectively. Differently from the 2C case, when both isomers suffered a torsion when solvated by DMSO, the 4CZ isomer was not affected to the same extent (only 1.35°). We can see that the absence of hydroxyl groups made these molecules (2C and 4C) twist, and we should expect them to exhibit a lower dipole moment in comparison with their analogues with hydroxyl substituent (1C and 3C).

The dihedral changes outlined above exactly match the largest root-mean-square deviations of atomic positions (rmsd)

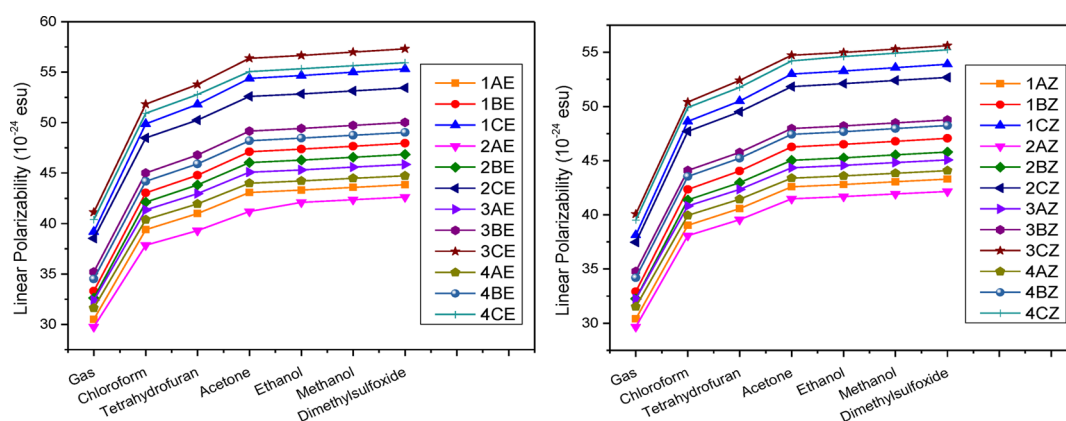


Figure 3. PCM-MP2/6-31G(p) results for average linear polarizability (in 10^{-24} esu) of *E* and *Z* azo-enaminone isomers in gas phase ($\epsilon = 1.00$), chloroform ($\epsilon = 4.71$), tetrahydrofuran ($\epsilon = 7.42$), acetone ($\epsilon = 20.49$), ethanol ($\epsilon = 24.85$), methanol ($\epsilon = 32.61$), and dimethyl sulfoxide ($\epsilon = 46.70$).

with respect to the gas phase for **1CE** and **2CE** molecules. Despite the fact that rmsd definition does not encompass angle parameters, there seems to be a correlation between high torsion and large rmsd value. Molecules that presented the highest torsions had the largest rmsd values of 0.615 and 0.740, respectively, in DMSO. The **4CE** molecule also presented a significant rmsd value of 0.239 due to the torsion of 17.56° in the C7C9N6N5 dihedral when solvated by DMSO. The rmsd values were accounted for by overlaying the respective molecule in DMSO with its free solvent counterpart. The PCM-MP2/6-31G(d) relative energies of each isomer are listed in Table 2. These values were computed by taking the difference between energies from the *Z* isomer and its *E* counterpart. The *Z* isomers are more stable for all molecular groups and are more stabilized when in solution, especially in DMSO, where the largest ΔE values were obtained. To understand the relative stability of *Z* isomers with respect to the *E* stereoisomer, one should note that although both structures might establish at least one hydrogen bond, the former has the N1–H...N6 interaction that hinders the C2C4 rotation, thus making the *Z* form the preferential conformer. The latter could possibly establish the N1–H...O=C hydrogen bond. So although the π -electron delocalization suggests an easier rotation of C2C4, which would lead to the *E* conformation, the hydrogen bonding will impose a relatively slight barrier to this rotation.

3.2. Charges and Dipole Moments. The MP2/6-31G(p) static results for dipole moment μ and average linear polarizability $\langle\alpha\rangle$ are presented in Figures 2 and 3, respectively. From Figure 2 we can see that for any class of molecules those from the *E* conformation have greater values of μ with respect to its *Z* counterpart. This is due to the unidirectional polarization of the π electrons that occurs with the *E* isomer, increasing the electric dipole vector (greater charge separation).

In Figure 2, the results show that type-3 isomers have the highest μ values because of the presence of stronger donor groups at the aminic nitrogen and the formation of an ester at the Y position, which strengthens the electron-donating capacity. In general, for any given solvent, the molecules displayed an increment in the μ values as the donor character increased. For instance, using the aforementioned example, all **3B** and **3C** molecules exhibit greater values of μ than **1B** and **1C** ones. This is because of the stronger donor character of the $(-O-(C=O)-R)$ group at the Y position for type-3 molecules. On the contrary, for type-1 molecules, they have a

$(-C(=O)-R)$ group at the Y position, which deactivates (electron acceptor) the π -bridge. Although type-4 isomers also exhibit an ester group at the Y position, they lack hydroxyl group OH, as type-3 do. Hence, for the latter class of molecules, the μ values for *Z*(*E*) isomers are 29%[26%], 24%[22%], and 23%[26%] greater on average (i.e., averaged for all solvents) for the ratios **3AZ**[*E*]/**4AZ**[*E*], **3BZ**[*E*]/**4BZ**[*E*], and **3CZ**[*E*]/**4CZ**[*E*], respectively. When it comes to the solvent effects on μ , the solvent polarity has a significant impact. For instance, the average increases in μ for *Z*[*E*] isomers due to the presence of chloroform, THF, acetone, ethanol, methanol, and DMSO are of the order of 23%[22%], 27%[25%], 31%[29%], 32%[30%], 32%[31%], and 34%[31%], respectively. From these average values of μ growth and from Figure 2 we clearly see that the dipole moment nearly saturates at ethanol and therefore is not significantly influenced by more polar solvents. This saturation regime on each property is expected because it stems from PCM calculations, which models a solute embedded in a dielectric continuum varying as $\epsilon-1/\epsilon+1$; however, as mentioned before, our goal is to verify the strong solvent effect on the geometrical and NLO properties. Previously, it has been pointed out that all type-1 molecules would show larger values of μ than those found for type-2 molecules (the same for type-3 with respect to type-4 molecules) because of the strong donor group at X position for molecules of type-1 and 3, and this can be clearly seen in Figure 2. The *Z* isomers type-1 and 3 exhibit two relatively favorable hydrogen bonds with sp^3 -hybridized nitrogen in N1DH...O=C and oxygen in OH...N5, both forming a six-membered arrangement enhancing the coplanarity of the whole system. This ability to interact through hydrogen bonds forces the conjugated backbone to align, giving rise to a larger dipole moment. Hydrogen-bond formation, aiming to make molecule arrangement exert some control over nonlinear optic responses, is actively pursued. This has been demonstrated by Lei and coworkers,⁴⁰ who identified the role of hydrogen bonding interaction in influencing NLO properties of a semiorganic material.

All of the properties studied here, μ , $\langle\alpha\rangle$, and β , depend on ICT, and therefore it is worth making a charge analysis to check ICT trends. We have analyzed the charge separation by computing the CHELPG atomic charges, splitting the molecular systems into two important moieties: the region next to the donating group DN1H [$(CH_3)_2C_4(COY)$] and

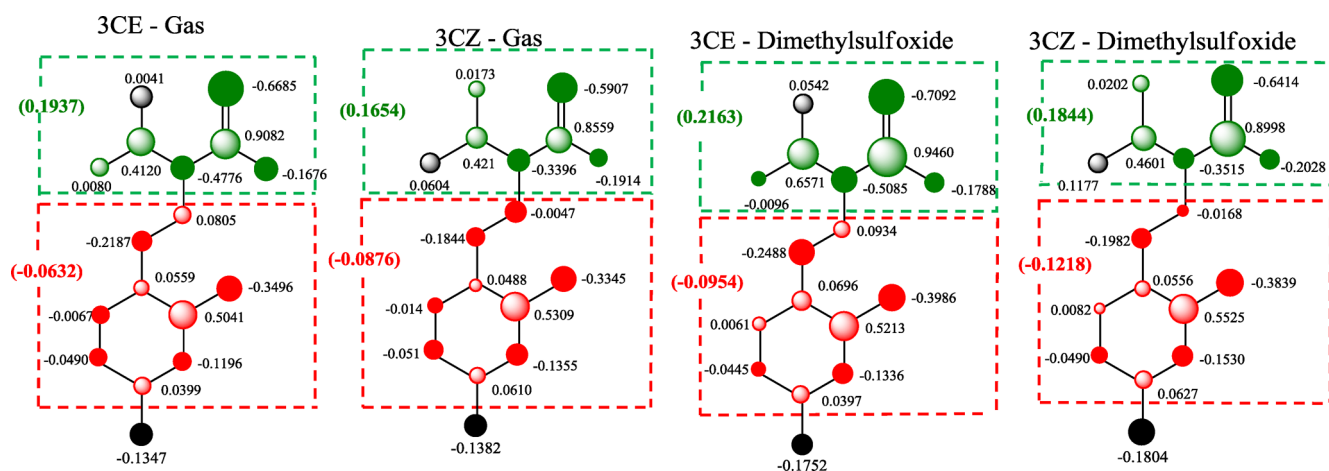


Figure 4. CHELPG charge distribution of 3CE and 3CZ isomers in gas phase and DMSO calculated by the PCM-MP2/6-31G(p). The values in parentheses indicate the sum of charges of atoms next to the donating group (DN1H) in green and in red the atoms next to the accepting group (NO_2). The donating and accepting groups in black were not included in this net charge representation.

the region next to the accepting group NO_2 [$\text{N}_5\text{N}_6\text{ArX}$], as shown in Figure 4. The results obtained for CHELPG charge distribution are presented in Table 3. From Table 3, we can see that a significant charge separation occurs in both *Z* and *E* isomers. The region bearing the donating group exhibits a

Table 3. CHELPG Net Charge Distribution over the Functional Groups for *E* and [*Z*] Isomers in Gas Phase and DMSO^a

	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_4(\text{COY})$	$\text{N}_5\text{N}_6(\text{ArX})$
Gas		
1A	0.256 [0.298]	-0.092 [-0.108]
1B	0.108 [0.200]	-0.089 [-0.158]
1C	0.180 [0.234]	-0.117 [-0.164]
2A	0.276 [0.305]	-0.089 [-0.125]
2B	0.124 [0.187]	-0.091 [-0.157]
2C	0.187 [0.216]	-0.111 [-0.157]
3A	0.255 [0.233]	-0.034 [-0.040]
3B	0.116 [0.130]	-0.035 [-0.061]
3C	0.194 [0.165]	-0.063 [-0.088]
4A	0.292 [0.245]	-0.044 [-0.070]
4B	0.161 [0.173]	-0.062 [-0.137]
4C	0.198 [0.76]	-0.088 [-0.114]
DMSO		
1A	0.256 [0.286]	-0.105 [-0.121]
1B	0.099 [0.194]	-0.104 [-0.181]
1C	0.124 [0.239]	-0.126 [-0.172]
2A	0.271 [0.293]	-0.092 [-0.127]
2B	0.119 [0.184]	-0.097 [-0.168]
2C	0.201 [0.225]	-0.158 [-0.169]
3A	0.256 [0.235]	-0.057 [-0.070]
3B	0.125 [0.142]	-0.059 [-0.103]
3C	0.216 [0.184]	-0.095 [-0.122]
4A	0.298 [0.254]	-0.248 [-0.095]
4B	0.179 [0.192]	-0.092 [-0.180]
4C	0.247 [0.179]	-0.140 [-0.138]

^aCharges have been summed over every atom from each part of the molecule: the region bearing the donor group DN1H ($(\text{CH}_3)_2\text{C}_4(\text{COY})$) and the region bearing the acceptor group (NO_2) ($\text{N}_5\text{N}_6\text{ArX}$). The CHELPG charges were computed from PCM-MP2/6-31G(p) calculations.

positive net charge, whereas the region bearing the nitro acceptor group has a negative net charge, as depicted in Figure 5 for the electrostatic map potential and Figure 4 for the net charges on the partitioned moieties. In a given family whether 1, 2, 3, or 4, for both isomers the negative charge increases going down the sequence $A < B < C$, indicating a greater charge separation and so increasing the ICT. In fact, the dipole moment follows the same sequence at a given family of isomers and therefore the CHELPG charge results endorse the trends observed for dipole moments; that is, the ICT trend is enhanced for augmented donating groups. Similar observations were discussed by Marcano and coworkers⁴¹ for 4,5-dicyanoimidazole chromophore when they modified the donor group appended to this unsaturated molecular system associating NBO charges with ICT process.

3.3. Frontiers Molecular Orbitals and Band Gaps. In Figure 6, we present the HOMO–LUMO energy gaps for both isomers as a function of the solvent media. The HOMO–LUMO energy gap is one of the tuning parameters used to improve NLO properties. Molecules with a small HOMO–LUMO energy gap are more polarizable than molecules having a large energy gap.⁴² Structural modifications and solvent inclusion are two ways to decrease the HOMO–LUMO energy gap. This is observed for all derivatives, irrespective of their conformation, when moving from nonpolar (chloroform) to polar (DMSO) solvents.

However, the narrowing of the energy gap did not exceed 0.5 eV, indicating that this property is not appreciably affected by the solvent. In addition, we must be aware that the HOMO–LUMO energy gap is just one of the several parameters that exert some influence on organic chromophores, such as the length of the conjugated π -system and the transition dipole moment between the ground state and excited state.³⁷ The solvent effect caused the HOMO–LUMO energy gap to decrease, nearly saturating in ethanol ($\epsilon = 24.85$), whether for *E* or *Z* isomers. This indicates that molecules in a strong polar solvent will exhibit the largest values of (hyper)polarizability. The relative effect of chloroform with respect to gas phase for *E*[*Z*] isomers was an average decrease of 3.2% [2.6%] in the HOMO–LUMO energy gap values. However, the isomeric effects on HOMO–LUMO energy gap values are almost negligible. For example, the *E* isomers are on average 0.07% greater than their *Z* counterparts in gas phase, 0.6% in

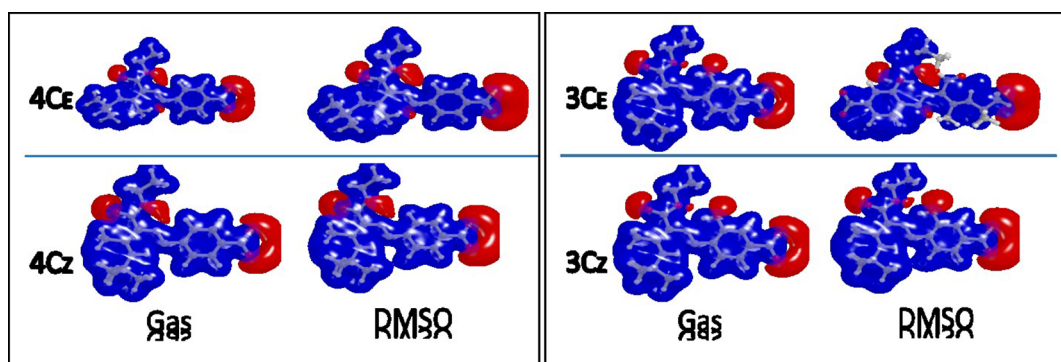


Figure 5. Electrostatic potential map (isocontour value of 0.05 au) in gas phase and in DMSO. Upper panel shows the 4C class of molecules for both *E* and *Z* isomers. Lower panel shows 3C class of molecules for both *E* and *Z* isomers.

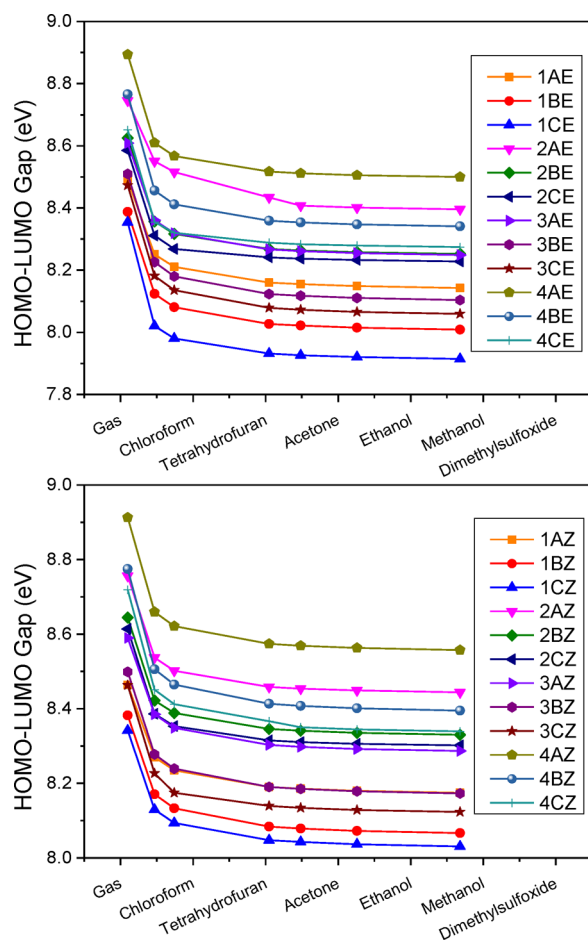


Figure 6. PCM-MP2/6-31G(p) results for the HOMO–LUMO energy gap (in eV) of *E* and *Z* azo-enaminone isomers in gas phase ($\epsilon = 1.00$), chloroform ($\epsilon = 4.71$), tetrahydrofuran ($\epsilon = 7.42$), acetone ($\epsilon = 20.49$), ethanol ($\epsilon = 24.85$), methanol ($\epsilon = 32.61$), and dimethyl sulfoxide ($\epsilon = 46.70$).

chloroform, 0.7% in THF, 0.8% in acetone, 0.7% in ethanol, 0.7% in methanol, and 0.7% in DMSO. Additionally, we calculated the distribution of the frontier molecular orbitals across the azo-enaminone molecules using the PCM-MP2/6-31G(p) level of theory, as shown in Figure 7, depicting only 3C and 4C classes of molecules. Displaying the HOMO and LUMO molecular orbitals can give us some insight into the ICT process, which is one of the parameters generally used to tune NLO properties.⁴³

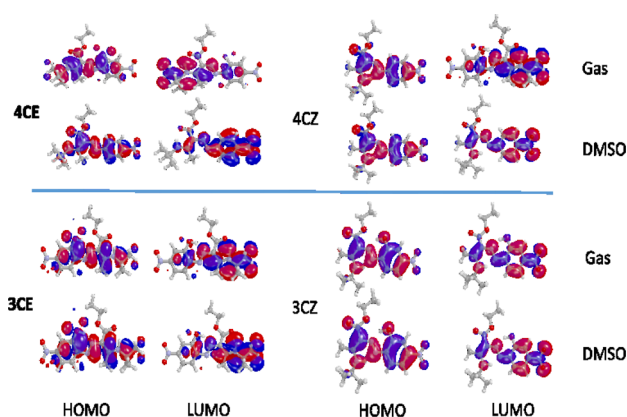


Figure 7. Frontier of HOMO and LUMO molecular orbitals for 4C and 3C for both *E* and *Z* isomers in gas phase and DMSO with isodensity value of 0.02 au.

From Figure 7 we can see that HOMO orbitals are more concentrated over the donor group (–NHD), whereas LUMO orbitals are more concentrated over the acceptor core (–NO₂) for *E* isomers than their *Z* counterpart. Recalling the geometric results depicted in Table 2, the low planarity in 4CE ($N_6N_5C_4C$ dihedral angle 21.57° in DMSO) can be attributed to this behavior. This leads to an efficient intramolecular charge separation. Furthermore, this feature is more evident in DMSO than in gas phase, in agreement with our results for CHELPG partial charges: the greater the solvent polarity, the greater the charge transfer.

3.4. (Hyper) Polarizabilities. We now turn our attention to the average linear polarizability and the first hyperpolarizability, which are shown in Figures 3 and 8, respectively. Theoretical⁴⁴ and experimental⁴⁵ predictions showed that as the donor and acceptor strengths are increased, the first hyperpolarizability is expected to reach a maximum value. This maximum in β entails the existence of a specific D–A pair that optimizes β for a given unsaturated bridge.⁴³ From Figures 3 and 8 we see that average linear polarizability and β_{tot} reach a maximum in a specific solvent, then nearly saturate at strong polar solvents. The molecular polarizability is the ability of its electronic system to be distorted by an external field, and, according to our results, the most polarizable azo-enaminone derivative is the 3CE molecule ($\langle\alpha\rangle = 57.323 \times 10^{-24}$ esu) in DMSO. For its *Z* counterpart 3CZ, the calculated value is 3% smaller ($\langle\alpha\rangle = 55.62 \times 10^{-24}$ esu) in the same solvent, indicating a slight dependence on the isomeric form. The presence of the OH group slightly affected the polarizability.

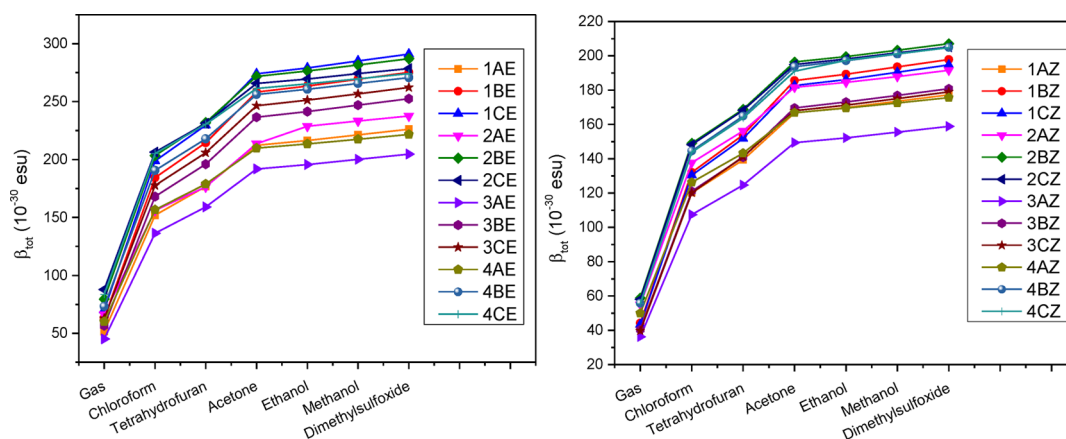


Figure 8. PCM-MP2/6-31G(p) results for the total first hyperpolarizability (in 10^{-24} esu) of *E* and *Z* azo-enaminone isomers in gas phase ($\epsilon = 1.00$), chloroform ($\epsilon = 4.71$), tetrahydrofuran ($\epsilon = 7.42$), acetone ($\epsilon = 20.49$), ethanol ($\epsilon = 24.85$), methanol ($\epsilon = 32.61$), and dimethyl sulfoxide ($\epsilon = 46.70$).

Taking **1C** with **2C** and **3C** with **4C** as an example, we see that for the *E*[*Z*] isomer $\langle\alpha\rangle$ has increased only 3.5% [2.3%] and 2.4% [0.7%], respectively, in DMSO. Within a specific class, whether 1, 2, 3, or 4, those of C-types were the ones with higher $\langle\alpha\rangle$ values, irrespective of the solvent or isomer considered. This result arises from the fact that C-types are those with the bulky substituents, especially in D ($C(CH_3)_3$) and Y (OCH_2CH_3) positions, which are more easily polarizable, indicating that the linear polarizability is characteristically an additive quantity. This, in turn, means that the larger the molecule, the larger the value of $\langle\alpha\rangle$ will be. Sylvester-Hvid and coworkers made similar observations with halogen-substituted benzene using ab initio methods.⁴⁶ Their study revealed that the polarizability tensor elements are additive to a quite substantial accuracy. The isomeric effect on the linear polarizability was not so substantial. To name a few, the ratios **1AE/1AZ**, **1BE/1BZ**, and **1CE/1CZ** of $\langle\alpha\rangle$ in DMSO are 1.23, 1.89, and 2.66%, respectively.

Concerning the intrinsic first hyperpolarizability, or rather, the total first hyperpolarizability β_{tot} , the molecule with the greatest value is **1CE** $\beta_{tot} = 291.09 \times 10^{-30}$ esu in accordance with the HOMO–LUMO energy gap discussion in the previous section. **1CE** turns out to be the molecule with highest NLO property due to its small HOMO–LUMO energy gap, strong donor groups, high planarity, and so on. Analyzing the substituent effects on β_{tot} , one notices that primary amine groups (H atom in D position) are those with lowest values. In fact, among all substituents those with *t*-butyl groups in D positions are the ones with highest β_{tot} values. In **Figure 6**, we can observe that a general trend for high β_{tot} is as follows: $C(CH_3)_3 > CH_3 > H$ in D position, $H > OH$ in X position (except for **1CE**), and $CH_3 > OCH_2CH_3$ in Y position. To name a few, one can verify in **Figure 8** and **Tables S7** and **S8** in the **Supporting Information** that within a family of molecules, $C > B > A$, which differs exactly in the aforementioned order of substituents. The exception occurred with type-2 derivatives where the order was reversed in **2BE** and **2CE**, $\beta_{tot} = 286.96 \times 10^{-30}$ esu and $\beta_{tot} = 278.53 \times 10^{-30}$ esu, respectively, in DMSO. The OH group did not have a significant impact on the first hyperpolarizability, when we compare analogous molecules with and without this functional group. Taking **1BE** with **2BE** and **3BE** with **4BE**, as operating examples, the former are 4.0 and 7% smaller than the latter, respectively, in DMSO. This reduction of the hyperpolarizability with the inclusion of the

OH group was also obtained by Fonseca and coworkers.¹⁶ The authors argued that the OH group, bonded at the phenyl ring, gives a decrease of 25% in β_{vec} for **1B/2B**, indicating that the push–pull effect is diminished throughout the backbones of the molecules. This trend is to be expected because enriching the electron density of the central bridge (azo-enaminone) results in more (hyper)polarizable systems. Molecules bearing the OCH_2CH_3 group showed a lower value of β_{tot} when we compare equal derivatives to those within this functional group, and much of this behavior results from the fact that OCH_2CH_3 forms an ester group bearing the C_4 atom. It turns out that the ester group is a moderate electron acceptor, thus reducing the push–pull effect throughout the molecule.

In contrast with the dipole moment and linear polarizability, the effect of *E*–*Z* isomerization on β_{tot} is more significant. Again taking the ratios **1AE/1AZ**, **1BE/1BZ**, and **1CE/1CZ** for β_{tot} in DMSO, the results obtained are 27.59, 39.14, and 49.54%, respectively.

When the ICT is unidirectional and parallel to the molecular dipole moment, one of the first hyperpolarizability components dominates the contribution to the total first hyperpolarizability. Thus the vector component of the first hyperpolarizability along the dipole moment β_{vec} will approximate β_{tot} that is, $\beta_{vec} \approx \beta_{tot}$. Therefore, an interesting quantity to investigate is the $|\beta_{vec}|/\beta_{tot}$ ratio as a tool with which to measure the ICT that gave rise to a high first hyperpolarizability. **Table 4** shows the calculated MP2/6-31G $|\beta_{vec}|/\beta_{tot}$ for both isomers in gas phase and DMSO, and **Tables S5** and **S6** portray the β_{vec} results. From **Table 4** we can see that *E* isomers presented the highest ratio values, and this is more striking in DSMO, according to our observations with the β_{tot} results. For classes 3 and 4 of molecules we note that the ratio exceeds 0.90, indicating the unidirectional character of ICT. These results indicate an asymmetric electronic density distribution, giving rise to higher value of β_{tot} and β_{vec} as the solvent polarity increases. Our results show that the **1CE** azo-enaminone derivative with a relatively high value of β_{tot} (4.64×10^{-30} in DMSO) is a potential candidate for second-order nonlinear applications, such as second-harmonic generation.

4. CONCLUSIONS

The central point of this work was to compute the solvent impact on the NLO properties of azo-enaminone derivatives. Specifically, it was accomplished through the calculation of the

Table 4. PCM-MP2/6-31G(p) Results for the Ratio $\|\beta_{\text{vec}}\|/\beta_{\text{tot}}$ in Gas Phase and DMSO^a

compound	$\ \beta_{\text{vec}}\ /\beta_{\text{tot}}$	
	gas	DMSO
1A	0.810 [0.735]	0.799 [0.709]
1B	0.828 [0.715]	0.820 [0.704]
1C	0.837 [0.694]	0.824 [0.688]
2A	0.854 [0.761]	0.836 [0.759]
2B	0.871 [0.746]	0.860 [0.717]
2C	0.883 [0.734]	0.846 [0.703]
3A	0.911 [0.861]	0.903 [0.838]
3B	0.916 [0.838]	0.912 [0.825]
3C	0.915 [0.813]	0.915 [0.810]
4A	0.956 [0.909]	0.939 [0.871]
4B	0.956 [0.891]	0.945 [0.867]
4C	0.837 [0.876]	0.933 [0.856]

^aValues in brackets stand for the *Z* isomer.

molecular dipole moment, average linear polarizability, and first hyperpolarizability at the static limit ($\omega = 0$) for azo-enaminone derivatives. We modulated the static electric properties by modifying the D–A groups attached to a conjugated bridge and increasing the solvent polarity. The computations were performed numerically based on FF method and using the PCM-MP2/6-31G(p) level of theory. We selected chloroform, THF, acetone, ethanol, methanol, DMSO, and gas phase as solvents. For that purpose, we used a continuum solvation model, IEF-PCM, to simulate the solvent influence on azo-enaminone electronic structure. In addition, the *Z* and *E* isomers were included to account for isomerization effects on NLO properties.

Concerning the geometrical aspects, bond distances were not significantly modified by the solvent or by isomeric effects. In the same way, the bond distances were not affected by changing the donor groups attached to the π -bridge. The most evident differences lie in the C7C9N6N5 dihedral angle, which was especially affected in the CE class of molecules.

All calculated properties were more significant for the *E* isomer than the *Z* counterpart. This is due to the unidirectional polarization of the π -electrons that occurs with the *E* isomer, increasing the intramolecular charge separation. The impact of conformational modifications on the first hyperpolarizability is more important than the impact on the average linear polarizability, which, in turn, is more relevant than the dipole moment. The inclusion of solvents has shown similar trends; all of these properties saturated as the polarity increased, and we observed that the larger the solvent polarity, the larger the property. Additionally, the inclusion of a solvent decreased the HOMO–LUMO energy gap for all derivatives, but this was slightly less for *E* isomers, which corroborates the understanding of why *E* isomers have a greater NLO response.

The inclusion of the OH group in X position and OCH₂CH₃ did not appreciably increase the electric properties. Actually, the inclusion of the OH group reduced the first hyperpolarizability of some molecules. The optimal structure modeled in this work was ICE, which has the highest value of β_{tot} (291.09×10^{-30} esu) in DMSO and is, therefore, the most interesting azo-enaminone for NLO applications.

■ ASSOCIATED CONTENT

● Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01567.

Electronic properties and Cartesian coordinates for all the calculated structures. (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: heibbe@unb.br.

*E-mail: daniel_scalabrini@outlook.com.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the following Brazilian agencies for financial support: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), and Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAP-DF). D.A.S.F. gratefully acknowledges the financial support from the Brazilian Research Councils CNPq (grant 306968/2013-4) and FAP-DF (grant 0193.001.062/2015).

■ REFERENCES

- (1) Davydov, B. L.; Derkacheva, L. D.; Dunina, V. V.; Zhabotinskii, M. E.; Zolin, V. F.; Koreneva, L. G.; S, M. A. Connection Between Charge Transfer and Laser Second Harmonic Generation. *JEPT Lett.* **1970**, *12*, 24–26.
- (2) 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. *Org. Electron.* **2015**, *17*, 371–376.
- (3) Armin, A.; Jansen-van Vuuren, R. D.; Kopidakis, N.; Burn, P. L.; Meredith, P. Narrowband Light Detection via Internal Quantum Efficiency Manipulation of Organic Photodiodes. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6343.
- (4) Nardes, A. M.; Ferguson, A. J.; Wolfer, P.; Gui, K.; Burn, P. L.; Meredith, P.; Kopidakis, N. Free Carrier Generation in Organic Photovoltaic Bulk Heterojunctions of Conjugated Polymers with Molecular Acceptors: Planar versus Spherical Acceptors. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1539–1549.
- (5) Beverina, L.; Fu, J.; Leclercq, A.; Zojer, E.; Pacher, P.; Barlow, S.; Van Stryland, E. W.; Hagan, D. J.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R. Two-Photon Absorption at Telecommunications Wavelengths in a Dipolar Chromophore with a Pyrrole Auxiliary Donor and Thiazole Auxiliary Acceptor. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7282–7283.
- (6) Simon, F.; Clevers, S.; Gbabode, G.; Couvrat, N.; Agasse-Peulon, V.; Sanselme, 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. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 946–960.
- (7) Šimůnek, P.; Bertolasi, V.; Macháček, V. Tautomerism and Hydrogen Bonding in Reaction Products from 4-Aminopent-3-En-2-One and Diazonium Ions. *J. Mol. Struct.* **2002**, *642*, 41–51.
- (8) Figueiredo, L. J. O.; Kascheres, C. Quinone Diazides and Enaminones as a Source of New Azo Compounds with Potential Nonlinear Optical Properties. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1164–1167.
- (9) Rodrigues, B. L.; Gambardella, M. T. do P.; Figueiredo, L. J. de O.; Kascheres, C. Ethyl 2-[(E)-5-Chloro-2-Hydroxy-4-Nitrophenylazo]-3-(E)-Amino-2-Butenoate. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *52*, 705–707.
- (10) Head-Gordon, M.; Pople, J. A. Internal Rotation in Conjugated Molecules: Substituted Ethylenes and Benzenes. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1147–1151.

- (11) Gawel, P.; Wu, Y.-L.; Finke, A. D.; Trapp, N.; Zalibera, M.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Schweizer, W. B.; Gescheidt, G.; Diederich, F. Push–Pull Buta-1,2,3-Trienes: Exceptionally Low Rotational Barriers of Cumulenic C–C Bonds and Proacetylenic Reactivity. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 6215–6225.
- (12) Ferraz, H. M. C.; Pereira, F. L. C. Síntese de Enaminonas. *Quim. Nova* **2004**, *27*, 89–95.
- (13) Kascheres, C. M. The Chemistry of Enaminones, Diazo-carbonyls and Small Rings: Our Contribution. *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 945–969.
- (14) Dudley, C. Chromophore Design for Large Two-Photon Absorption. *Opt. Mater. (Amsterdam, Neth.)* **2014**, *37*, 750–755.
- (15) Sharma, V.; Wang, C.; Lorenzini, R. G.; Ma, R.; Zhu, Q.; Sinkovits, D. W.; Pilania, G.; Oganov, A. R.; Kumar, S.; Sotzing, G. A. Rational Design of All Organic Polymer Dielectrics. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4845.
- (16) Fonseca, T. L.; De Oliveira, H. C. B.; Amaral, O. A. V.; Castro, M. A. MP2 Static First Hyperpolarizability of Azo-Enaminone Isomers. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *413*, 356–361.
- (17) Fonseca, T. L.; Castro, M. A.; de Oliveira, H. C. B.; Cunha, S. Static and Dynamic First Hyperpolarizabilities of Azo-Enaminone Isomers. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *442*, 259–264.
- (18) Misra, R.; Kar, S. Investigation of Contrasting Hydrogen Bonding Pattern of 3-(phenylamino)-Cyclohexen-1-One with Solvents in the Ground and Excited States. *Chem. Phys.* **2012**, *397*, 65–73.
- (19) Misra, R.; Mandal, A.; Mukhopadhyay, M.; Maity, D. K.; Bhattacharyya, S. P. Spectral Signatures of Intramolecular Charge Transfer Process in B-Enaminones: A Combined Experimental and Theoretical Analysis. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10779–10791.
- (20) Jaunet-Lahary, T.; Chantzis, A.; Chen, K. J.; Laurent, A. D.; Jacquemin, D. Designing Efficient Azobenzene and Azothiophene Nonlinear Optical Photochromes. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28831–28841.
- (21) 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†. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 14774–14784.
- (22) Mennucci, B. Polarizable Continuum Model. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 386–404.
- (23) Lithoxidou, A. T.; Bakalbassis, E. G. PCM Study of the Solvent and Substituent Effects on the Conformers, Intramolecular Hydrogen Bonds and Bond Dissociation Enthalpies of 2-Substituted Phenols. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 366–377.
- (24) Jacquemin, D.; Chibani, S.; Le Guennic, B.; Mennucci, B. Solvent Effects on Cyanine Derivatives: A PCM Investigation. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 5343–5348.
- (25) Faska, N.; Auhmani, A.; Esseffar, M.; Abboud, J. L.-M. Computational (solute–solvent Cluster + PCM) Study of Medium Effects on the Experimental ¹³C and ¹H NMR Chemical Shifts of Lactones and Lactams. *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 1209–1221.
- (26) Wang, C.; Ying, F.; Wu, W.; Mo, Y. How Solvent Influences the Anomeric Effect: Roles of Hyperconjugative versus Steric Interactions on the Conformational Preference. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 1571–1581.
- (27) Bjorgaard, J. A.; Kuzmenko, V.; Velizhanin, K. A.; Tretiak, S. Solvent Effects in Time-Dependent Self-Consistent Field Methods. I. Optical Response Calculations. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 044103.
- (28) Quertinmont, J.; Champagne, B.; Castet, F.; Hidalgo Cardenuto, M. Explicit versus Implicit Solvation Effects on the First Hyperpolarizability of an Organic Biphotochrome. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 5496–5503.
- (29) Macháček, V.; Lyčka, A.; Šimůnek, P.; Weidlich, T. ¹⁵N, ¹³C and ¹H NMR Study of Azo Coupling Products from Diazonium Salts and Enaminones. *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38*, 293–300.
- (30) Cohen, H. D.; Roothaan, C. C. J. Electric Dipole Polarizability of Atoms by the Hartree–Fock Method. I. Theory for Closed-Shell Systems. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, S34–S39.
- (31) De Oliveira, H. C. B.; Fonseca, T. L.; Castro, M. A.; Amaral, O. A. V.; Cunha, S. Theoretical Study of the Static First Hyperpolarizability of Azo-Enaminone Compounds. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 8417.
- (32) Champagne, B.; Botek, E.; Nakano, M.; Nitta, T.; Yamaguchi, K. Basis Set and Electron Correlation Effects on the Polarizability and Second Hyperpolarizability of Model Open-Shell Pi-Conjugated Systems. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 114315.
- (33) Vila, F. D.; Strubbe, D. A.; Takimoto, Y.; Andrade, X.; Rubio, A.; Louie, S. G.; Rehr, J. J. Basis Set Effects on the Hyperpolarizability of CHCl₃: Gaussian-Type Orbitals, Numerical Basis Sets and Real-Space Grids. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 034111.
- (34) Meshulam, G.; Berkovic, G.; Kotler, Z. *Proc. SPIE* **2001**, *4461*, 135–137.
- (35) Abdel-Halim, H. M. Electric Field Induced Second Harmonic Generation: Second and Third-Order Hyperpolarizabilities of 4-Amino-4'-Nitrodiphenyl Sulfoxide. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 484.
- (36) Wang, C. H.; Woodford, J. N.; Jen, A. K.-Y. Measurements of the First Hyperpolarizabilities of Thiophene-Based Charge-Transfer Chromophores with Hyper-Rayleigh Scattering at 1064 and 1907 Nm. *Chem. Phys.* **2000**, *262*, 475–487.
- (37) Günter, P. *Nonlinear Optical Effects and Materials*, 4th ed.; Günter, P., Ed.; Springer: Berlin, 2000.
- (38) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian 09*, Revision D.01; Gaussian, Inc., 2009.
- (39) Domenicano, A.; Vaciego, A.; Coulson, C. A. Molecular Geometry of Substituted Benzene derivatives. I. On the Nature of the Ring Deformations Induced by Substitution. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1975**, *31*, 221–234.
- (40) Lei, C.; Yang, Z.; Zhang, B.; Lee, M.-H.; Jing, Q.; Chen, Z.; Huang, X.-C.; Wang, Y.; Pan, S.; Janjua, M. R. S. A. The Influence of Hydrogen Bonding on the Nonlinear Optical Properties of a Semioorganic Material NH₄B[d-(+)-C₄H₄O₅]₂[middle dot]H₂O: A Theoretical Perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20089–20096.
- (41) Marcano, E.; Squitieri, E.; Murgich, J.; Soscún, H. Theoretical Investigation of the Static (hyper)polarizabilities and Reorganization Energy of 4,5-Dicyanoimidazole Chromophore and Derivatives Containing Benzene Rings and a Saturated Bridge. *Comput. Theor. Chem.* **2015**, *1057*, 60–66.
- (42) Albayrak, Ç.; Frank, R. Spectroscopic, Molecular Structure Characterizations and Quantum Chemical Computational Studies of (E)-5-(diethylamino)-2-[(2-Fluorophenylimino)methyl]phenol. *J. Mol. Struct.* **2010**, *984*, 214–220.
- (43) Risser, S. M.; Beratan, D. N.; Marder, S. R. Structure-Function Relationships for beta₁, the First Molecular Hyperpolarizability. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7719–7728.
- (44) Ma, X.; Ma, F.; Zhao, Z.; Song, N.; Zhang, J. Toward Highly Efficient NLO Chromophores: Synthesis and Properties of Heterocycle-Based Electronically Gradient Dipolar NLO Chromophores. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2369–2380.
- (45) Lindsay, G. A.; Chafin, A. P. Substituent Effects on Interior Locations of Large Dyes: Changes in First Hyperpolarizability As Predicted by DFT. In *Organic Thin Films for Photonic Applications*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 2010; Vol. 1039, pp 3–35.
- (46) Sylvester-Hvid, K. O.; Åstrand, P.-O.; Ratner, M. A.; Mikkelsen, K. V. Frequency-Dependent Molecular Polarizability and Refractive Index: Are Substituent Contributions Additive? *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1818–1821.