



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE FOTOQUÍMICA



**“Design” de novos derivados da ftalocianina de zinco para
emprego em óptica não-linear**

Diesley Martins da Silva Araújo

Uberlândia-MG

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE FOTOQUÍMICA

**“Design” de novos derivados da ftalocianina de zinco para
emprego em óptica não-linear**

Diesley Martins da Silva Araújo

Dissertação apresentada
como parte dos requisitos
para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA
(área de concentração
FÍSICO-QUÍMICA).

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado

Uberlândia-MG

2012



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 134/COPGQ.

DATA: 15/02/2012

DISCENTE: Diesley Martins da Silva Araújo

MATRÍCULA: 11012QMI004

TÍTULO DO TRABALHO: Design de novos derivados de ftalocianina de zinco para emprego em óptica não-linear.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química


LINHA DE PESQUISA: Fotoquímica

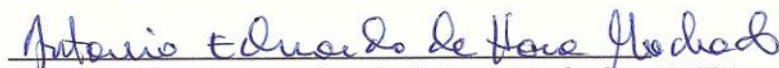
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Design, síntese e caracterização de novos materiais: compostos com potencial para aplicação em fotomedicina, óptica não-linear, fotossensibilizadores para células solares, e novos óxidos semicondutores para aplicações fotocatalíticas e conversão de energia.

Às nove horas do dia quinze de fevereiro do ano dois mil e doze, no Auditório A do Bloco 50, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Freddy Fernandes Guimarães, da Universidade Federal de Goiás, de Goiânia/GO; Eduardo de Faria Franca, do IQUFU e Antonio Eduardo da Hora Machado, professor orientador e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o presidente da mesa apresentou o candidato e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 01/2010/COPGQ. Em seguida, o presidente da mesa concedeu a palavra ao candidato para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o apresentador. A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e aprovou o candidato. Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será O MESMO.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU, em especial do artigo 55 da resolução 12/2008 do Conselho de Pós-graduação e Pesquisa da Universidade Federal de Uberlândia. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 11 horas e 20 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Freddy Fernandes Guimarães – UFG


Prof. Dr. Eduardo de Faria Franca – IQUFU


Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado – IQUFU

*“Quando não se pode fazer
tudo o que se deve, deve-se
fazer tudo o que se pode.”*

Santo Agostinho

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois Ele é fiel e está sempre perto, me acalenta e me dá força;

Aos meus pais e familiares, pela educação, constante apoio moral e dedicação sem a qual nada seria possível;

À minha namorada, Deborah, que é um verdadeiro anjo na minha vida, pelas horas de conversa que tanto me ajudaram;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado, pela orientação sempre impecável;

Aos diversos professores e mestres que de alguma maneira contribuíram para que eu concluísse essa fase da minha vida acadêmica com êxito;

Aos professores e técnicos de química da FACIP, em especial ao coordenador André Bogado e ao Rodrigo Panatieri (Coordenador do LABIO), pelo constante apoio e compreensão e aos técnicos João, Nilson e Élen pelo companheirismo;

Aos colegas Weverson Gomes, Estevão Bombonato, Eufrásia e Samuel, pelo suporte e discussões em química teórica;

Ao corpo técnico e aos demais colegas do Laboratório de Fotoquímica, em especial ao Paulo Müller, pela amizade e constante auxílio em atividades corriqueiras de laboratório;

À CAPES, CNPq e FAPEMIG, pelo apoio financeiro dado ao desenvolvimento deste trabalho.

ÍNDICE

TERMOS E SIGLAS ADOTADOS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABELAS	vii
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Ftalocianinas.....	2
1.2 Fundamentos de Óptica não-linear	4
1.3 Origem das não linearidades	8
1.4 Respostas não lineares em moléculas orgânicas	9
1.5 Geração do Segundo Harmônico (GSH).....	11
1.6 Fundamentos da Mecânica-Quântica.....	12
1.6.1 Métodos Semi-empíricos.....	15
1.6.2 Teoria do Funcional de Densidade	16
1.6.3 Interação de Configurações.....	18
1.6.4 Forças de Oscilador	20

1.7 Modelos contínuos de solvente	22
2. OBJETIVO	24
3. METODOLOGIA	25
3.1 Otimização das estruturas.....	25
3.2 Simulação de solvatação.....	26
3.3 Cálculos de estados excitados.....	26
3.4 Cálculos de parâmetros ONL.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 1-(α -dietilamino- β -nitro-ftalocianina de zinco)	29
4.2 2-(β -(n-butóxi)-dinitrofenil-etinil ftalocianina de zinco)	36
4.3 3-(α -sulfonila- β -amônio ftalocianina de zinco).....	44
4.4 Considerações finais.....	44
5. CONCLUSÃO	51
6. TRABALHOS FUTUROS	52
7. BIBLIOGRAFIA.....	53

TERMOS E SIGLAS ADOTADOS

OLED, Organic Light-Emitting Diode

CD-ROM, Compact Disc Read-Only Memory

CD-RW; Compact Disc ReWritable

TCML, transferência de carga metal-ligante

TCLM, transferência de carga ligante-metal

ONL, Óptica Não-Linear

E, campo elétrico

P, polarização induzida

μ , momento de dipolo

ϵ_0 , permissividade elétrica

χ , suscetibilidade elétrica

LEO, linear electro-optic

QEO, quadratic electro-optic

KTP, potassium-titanyl-phosphate

CT, charge transfer

A, acceptor de elétrons

D, doador de elétrons

α , Polarizabilidade

β , Primeira hiperpolarizabilidade

β_{ad} , Primeira hiperpolarizabilidade da molécula na ausência de grupos periféricos

β_{ct} , contribuição dos grupos periféricos na primeira hiperpolarizabilidade

GSH, Geração do Segundo Harmônico

SH, Segundo Harmônico

HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital

ues, unidades eletrostáticas

HF, Hartree-Fock

DFT, Density Functional Theory

TDDFT, Time-dependent Density Functional Theory

OA, Orbitais atômicos

OM, Orbitais moleculares

CI, Configuration Interaction

PM3, Parametric method 3

S₀, estado fundamental

S₁, primeiro estado excitado

f, força de oscilador

SCRf, Self Consistent Reaction Field

SCF, Self Consistent Field

IEFPCM, Integral Equation Formalism of Polarizable Continuum Method

COSMO, Conductor-like Screening Model

HRS, Hyper Rayleigh Scattering

TIC, Transferência Intramolecular de Carga

CIS, Configuration Interaction Singles

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura básica de uma ftalocianina, onde M representa um metal. . 3	3
Figura 2: Ilustração do processo de mobilidade eletrônica numa cadeia conjugada. A situação (a) corresponde ao estado da cadeia antes da aplicação do campo. Em (b) as ligações π são deslocadas devido à diferença de potencial entre as extremidades causada pelo campo externo. 10	10
Figura 3: Feixe fundamental entrando em um material não-linear. Na saída do material são obtidos um feixe fundamental e seu segundo harmônico. 11	11
Figura 4: Representação esquemática da estrutura do composto α -dietilamino- β -nitro-ftalocianina de zinco (1) 30	30
Figura 5: Estrutura do composto α -dietilamino- β -nitro-Ftalocianina de Zinco otimizada: a) perspectiva frontal; b) perspectiva lateral. 31	31
Figura 6: Espectro de excitação teórico (em linhas espectrais) obtido para o composto (1) 32	32
Figura 7: Orbitais de fronteira calculados para o composto (1) a partir de otimização por DFT com cálculo SCRF (método IEFPCM), considerando clorofórmio como solvente..... 33	33
Figura 8: Mapa de potencial eletrostático traçado sobre a superfície de densidade eletrônica para o composto (1) 34	34
Figura 9: Representação esquemática da estrutura do composto α -dietilamino- β -nitro-ftalocianina de zinco (2) 37	37
Figura 10: A: Estrutura de mínima energia obtida, através de otimização por DFT, para o composto (2) . B: Deslocamento angular nos anéis benzênicos, observado no calculo de otimização do estado fundamental da estrutura do derivado (2) 38	38
Figura 11: Espectro de excitação simulado para os trinta primeiros estados excitados para o derivado (2) 39	39
Figura 12: Mapa de potencial eletrostático traçado sobre a superfície de densidade eletrônica para o composto (2) 41	41

Figura 13: Orbitais de fronteira calculados para o composto (2) a partir de otimização por DFT com cálculo SCRF (método IEFPCM), considerando clorofórmio como solvente: A – HOMO; B – LUMO.....	42
Figura 14: Representação esquemática da estrutura do composto α -sulfonila- β -amônio-ftalocianina de zinco (3)	44
Figura 15: Estrutura de mínima energia obtida, através de otimização por DFT, para o composto (3)	45
Figura 16: Espectro de excitação simulado para os trinta primeiros estados excitados para o derivado (3)	46
Figura 17: Orbitais de fronteira calculados para o composto (3) a partir de otimização por DFT com cálculo SCRF (método IEFPCM), considerando clorofórmio como solvente: A – HOMO-7; B – LUMO+1; C – HOMO; D – LUMO.	47

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Relação entre os valores de coeficiente de absorvidade molar e força de oscilador para diversos tipos de bandas.	21
Tabela 2. Distâncias interatômicas (Å) relativas ao composto (1) solvatado em clorofórmio (IEFPCM) nos estados S_0 e S_1	35
Tabela 3. Transições envolvidas nos seis primeiros estados excitados com suas respectivas participações, comprimento de onda e força de oscilador. ...	40
Tabela 4. Distâncias interatômicas (Å) relativas ao composto (3) solvatado em clorofórmio (IEFPCM) nos estados S_0 e S_1	48
Tabela 5. Dados comparativos entre os três derivados em estudo.	49

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo a proposição, por “Engenharia Molecular”, de derivados da Ftalocianina de Zinco com características desejáveis para aplicação em fotônica. Para caracterizar esses compostos, foi empregado um estudo teórico, incluindo estrutura eletrônica, geometria, energia dos estados, transições eletrônicas e algumas propriedades fotofísicas e ópticas não-lineares (ONL).

Os três derivados em estudo foram propostos visando introduzir grupos periféricos na ftalocianina de Zinco de modo a englobar uma gama de diferentes grupos “push-pull”. O primeiro composto, α -dietilamino- β -nitro-ftalocianina de zinco **(1)**, tem grupos estericamente menores os quais possuem deslocalização eletrônica relativamente moderada. O segundo composto, β -(n-butóxi)-dinitrofenil-etinil **(2)** ftalocianina de zinco, possui grupos volumosos e com maior capacidade de promover a deslocalização eletrônica no macrociclo. Finalmente, o terceiro, α -sulfonila- β -amônio ftalocianina de zinco **(3)**, possui grupos com carga como substituintes periféricos, o que confere à molécula elevada possibilidade de se polarizar.

O estudo revelou que há uma maior participação dos orbitais HOMO e LUMO na primeira transição eletrônica, e que esses orbitais exibem uma deslocalização de densidade eletrônica do grupo doador para as extremidadesceptoras de elétrons. O composto **(2)** apresentou um deslocamento para o vermelho nessa transição ($\lambda_{MÁX} = 743,99$ nm) quando comparado aos outros dois, evidenciando uma participação efetiva dos substituintes adicionados no processo de deslocalização eletrônica. Para todos os derivados, o momento de dipolo estimado para o primeiro estado excitado foi maior do que o valor apresentado para esses compostos no estado fundamental. O derivado **(2)** apresentou maior alteração, com um valor de μ_{S1} cerca de 6% maior que μ_{S0} . Dentre os parâmetros óptico não-lineares, o derivado **(3)** apresentou os menores valores de polarizabilidade (α) e primeira hiperpolarizabilidade (β), apesar de possuir os maiores valores de momento de dipolo.

Os resultados apontam que o derivado **(2)** exibe propriedades promissoras para aplicação em ONL. Entretanto, estudos futuros poderão revelar com maior precisão qual a real aplicabilidade desse derivado em tecnologias fotônicas.

Palavras-chave: Ftalocianina de Zinco, Óptica não-linear (ONL), polarizabilidade, primeira hiperpolarizabilidade, momento de dipolo.

Abstract

The present study aims the proposition, by "Molecular Engineering", of derivatives of Zinc Phthalocyanine with desirable characteristics for application in photonic technologies. To characterize these compounds, it was employed a theoretical study, including electronic structure, geometry, energy states, electronic transitions, photophysical and some nonlinear optical (NLO) properties.

The three derivatives under study were proposed to introduce peripheral groups in Zinc Phthalocyanine to encompass a range of different "push-pull" groups. The first compound, α -diethylamino- β -nitro-zinc phthalocyanine (**1**), has in its structure sterically smaller groups which possess relatively moderate electronic delocalization. In the second compound, β -(n-butoxy)-nitrophenylethynyl-zinc phthalocyanine (**2**), were inserted large groups with high capability to promote the electron delocalization in the macrocycle. Finally, the third, α - β -sulfonyl-ammonium zinc phthalocyanine (**3**), charged substituents were inserted as peripheral groups, which give to the molecule a high possibility of polarization.

The study revealed that there is a greater participation of the HOMO and LUMO orbitals in the first electronic transition, and that these orbitals exhibit a delocalization of electron density from the donor to acceptor groups. The compound (**2**) presented a red shifted transition ($\lambda_{MAX} = 744$ nm) when compared to the other two, evidencing an effective participation of the added substituents in the process of electronic delocalization. For all derivatives, the dipole moment estimated for the first excited state was higher than the value presented by these compounds in the ground state. The derivative (**2**) presented the highest change, with a value of μ_{S1} about 6% larger than μ_{S0} . Among the nonlinear optical parameters, the derivative (**3**) presented the smallest values of polarizability (α) and first hyperpolarizability (β), in despite of having the highest values of dipole moment.

The results obtained points that derivative (**2**) displays promising properties for application in NLO. However, future studies may reveal more precisely what is the real applicability of that derived in photonic technologies.

Keywords: Zinc phthalocyanine, nonlinear optics (NLO), first hyperpolarizability, polarizability, dipole moment.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O interesse em estudar as ftalocianinas está voltado ao seu potencial de aplicação em novas tecnologias, tais como OLED (diodos orgânicos emissores de luz) (TORRES, 2007), eletrônica molecular (J. SIMON e P. BASSOUL, 2000), aplicações ópticas não lineares (ONL) (FLOM, 2003), cristais líquidos (MCKEOWN, 1999; DURMUS, 2006), materiais semicondutores (BOUVET, 2003), células fotovoltaicas (GULDI, 2002; NEUGEBAUER, 2003), terapia fotodinâmica (TFD) (BONNETT, 1995; PHILLIPS, 1995; VAN LIER e ALI, 1999; TEDESCO, 2003), dentre outras. As ftalocianinas possuem propriedades eletrônicas bem específicas. Estas características, no entanto, podem ser afetadas por parâmetros como: a natureza e o estado de oxidação do átomo central, a natureza e posição dos substituintes periféricos, ou ainda, pela extensão do sistema aromático do macrociclo. Em particular, algumas ftalocianinas exibem propriedades ONL apreciáveis e, dependendo dos substituintes ligados ao macrociclo, essas características podem ser acentuadas.

O desenvolvimento de chaves ópticas, conversores de frequência, moduladores eletro-ópticos etc, é essencial para o processamento rápido de sinais ópticos e respostas eletro-ópticas de alta velocidade. Com isso, a busca por novos materiais que exibam propriedades ópticas não lineares (ONL) tem se tornado cada vez mais intensa (PRASAD e WILLIAMS, 1991).

A química computacional possibilita a proposição de novas moléculas orgânicas ou não, por Engenharia Molecular (Molecular Engineering), com respostas ONL ampliadas. Além disso, é possível também efetuar a caracterização teórica desses novos compostos, tanto no estado fundamental como em estados excitados. Nesse contexto, a química teórica possui uma relevância crucial, já que seu emprego tende a minimizar sínteses desnecessárias, mediante adequado planejamento.

1.1 Ftalocianinas

As ftalocianinas caracterizam uma classe de compostos macrocíclicos intensamente coloridos, que têm sido amplamente estudados tendo-se em vista suas inúmeras aplicações tecnológicas. A estrutura básica de uma ftalocianina (**Figura 1**) é composta por 56 átomos, sendo 32 carbonos, 16 hidrogênios e 8 nitrogênios. Esses compostos formam complexos de coordenação com grande parte dos elementos da tabela periódica, sendo a maioria metais, formando as metal-ftalocianinas. Ftalocianinas têm sido utilizadas durante muito tempo como corante industrial. Atualmente, têm sido também utilizadas em aplicações de alta tecnologia.

Historicamente, tem-se o registro de que a primeira ftalocianina foi sintetizada em 1907 por Braun e Tcherniac e que em 1987 já atingia produções industriais a nível global da ordem das 5000 toneladas para aplicação na indústria de tintas (PEREIRA, 2005).

No entanto, suas principais aplicações estão relacionadas com propriedades fotocondutoras e termoelétricas: agente fotossensível em discos CD-R e CD-RW, em impressoras a laser, sensores de gás, fotosensibilizadores em terapias envolvendo laser, resfriadores por efeito Peltier, entre outras aplicações. Ftalocianinas específicas como as de ferro e cobalto são usadas em uma grande gama de reações como agentes catalisadores homogêneos e heterogêneos (PEREIRA, 2002).

O macrociclo de uma ftalocianina é formado por átomos de carbono e nitrogênio alternados por ligações conjugadas, além de quatro grupos pirrol ligados ao macrociclo, como se vê na **Figura 1**,

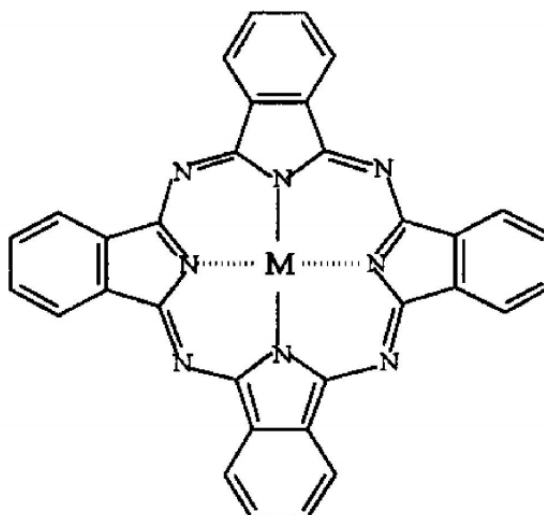


Figura 1: Estrutura básica de uma ftalocianina, onde M representa um metal.

Em geral, as ftalocianinas são moléculas planares cujo carácter aromático é assegurado por dezoito elétrons π deslocalizados. Esta deslocalização eletrônica tão peculiar confere-lhe propriedades eletrônicas únicas. Devido a isso, as ftalocianinas apresentam elevada capacidade de absorção nas regiões do Ultravioleta-próximo e do visível do espectro eletromagnético. No entanto, as bandas de absorção de maior intensidade das ftalocianinas estão localizadas na zona do visível. A explicação para este fenómeno está nas diferenças estruturais dos dois macrociclos tetrapirrólicos: os átomos de nitrogênio mais eletronegativos que os átomos de carbono, atraem ao seu redor uma densidade eletrônica, e os anéis benzênicos das posições β -pirrólicas permitem um alargamento na ponte π deslocalizada.

As transições eletrônicas que caracterizam as ftalocianinas metálicas são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel macrocíclico. Estas se encontram na região do visível e são designadas como (LEZNOFF e LEVER, 1993):

Banda Q [$a_{1u}(\pi) \rightarrow eg(\pi^*)$] na região de 600-700 nm;

Banda B ou Soret [$a_{2u}(\pi) \rightarrow eg(\pi^*)$] na região de 325 – 425 nm;

Além dessas transições, de transferência de carga interna do anel macrocíclico, as ftalocianinas metálicas podem apresentar transições no espectro de absorção devido à transferência de carga metal-ligante (TCML) ou ligante-metal (TCLM). Outro fator que pode afetar diretamente as propriedades físicas, químicas e eletrônicas das ftalocianinas está relacionado à inserção de

substituintes nos anéis pirrólicos, dependendo da posição e natureza desses grupos periféricos.

Dessa forma, a síntese e a aplicação de ftalocianinas é atualmente uma área muito dinâmica e multidisciplinar.

1.2 Fundamentos de Óptica não-linear

A óptica não-linear (ONL) visa o estudo das interações entre campos eletromagnéticos e diferentes materiais, para geração de novos campos, alterados em frequência, fase, ou outras propriedades físicas (PRASAD e WILLIAMS, 1991). O interesse em compostos orgânicos com características ONL ampliadas tem sido estimulado pela relativa facilidade na mudança da estrutura molecular, aumentando a expectativa de obtenção de materiais para uso em comunicação óptica, no processamento de informação, duplicação da frequência, em sistema ótico integrado de baixo custo, dentre inúmeras aplicações tecnológicas (RAPOSO, 2005; MACHADO, 2008).

A óptica não-linear tem por objetivo trabalhar com fenômenos que ocorrem quando propriedades ópticas de um material estão sujeitas à intensidade ou outro efeito da luz propagando neste material. O efeito Kerr eletro-óptico, descoberto em 1875, foi o primeiro efeito óptico não linear observado. A falta de fontes de luz suficientemente intensas impediu o progresso da óptica não-linear pelos 100 anos seguintes, a resolução desse problema só se deu com o advento do laser, e o passo decisivo para permitir esse avanço foi dado em 1960, quando entrou em operação a primeira fonte de luz laser (MAIMAN, 1960).

Este novo dispositivo inicialmente pôs à disposição dos pesquisadores campos da ordem de 10⁵ V/m. Cerca de um ano depois, utilizando um laser de rubi pulsado, Franken e colaboradores reportaram a observação da geração de segundo harmônico (esquema **figura 3** pág. 11) num cristal de quartzo (FRANKEN, 1961). Desde então, este experimento tem sido adotado como marco inicial para o nascimento da óptica não linear. Nos anos seguintes, a óptica não linear passou a ser uma das áreas de pesquisa que mais cresceu, e continua crescendo até hoje.

Efeitos não-lineares só são observados a altas intensidades de luz ou longas distâncias de propagação, portanto, só foram observados depois do desenvolvimento do laser (PAUL N. BUTCHER e COTTER, 1990). Com o desenvolvimento de lasers semicondutores (diodo laser) de última geração, foi possível instalar-se redes de transmissão de dados por fibras ópticas de alta capacidade e longas distâncias. Muitas aplicações surgiram desde então, muitas estão em fase de teste, e ambiciosas aplicações para o futuro são esperadas.

No momento em que um campo eletromagnético interage com um meio material, diversas respostas podem ser observadas, dependendo da intensidade e da frequência da radiação, bem como do meio em consideração. No século XIX, J. C. Maxwell deduziu uma relação linear entre as propriedades ópticas e eletrônicas de um material, válida para regiões transparentes e meios não magnéticos:

$$\varepsilon_r = n^2 \quad \text{(Eq. 1)}$$

onde ε_r é a constante dielétrica (medida em relação ao vácuo) e n o índice de refração. A resposta óptica pode então ser alterada para produzir os efeitos desejados atuando sobre a estrutura eletrônica do meio. O uso dessa relação simples permitiu desenvolver dispositivos que encontraram muitas aplicações, utilizando as propriedades de birrefringência, refração ou absorção de materiais.

Maxwell propôs que a interação entre o campo eletromagnético e a matéria poderia deixar de ser linear, se o campo aplicado fosse muito intenso.

A luz é uma onda eletromagnética formada por um campo elétrico **E** e um campo magnético **H**, ambos variando rapidamente no tempo. Os campos estão relacionados entre si através das equações de Maxwell da teoria eletromagnética, o que significa que uma onda óptica pode ser caracterizada definindo-se apenas seu campo elétrico. A equação de onda deduzida das equações de Maxwell, que descreve a propagação do vetor de onda de um campo elétrico em um meio dielétrico sem magnetização macroscópica (meio sem dipolos magnéticos microscópicos), eletricamente neutro e não condutor (não existem cargas livres ou densidade de corrente), é escrita no Sistema Internacional de Unidades (SI) como:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ é o campo elétrico, $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ é a polarização induzida, $c=2,99792458 \times 10^8$ m/s é a velocidade da luz no vácuo.

Para que a descrição esteja completa, é necessário conhecer a relação entre a polarização induzida $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ e o campo elétrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$. Quando um campo elétrico é incidido em um meio material, uma separação de cargas superficiais é induzida, resultando em um conjunto de momentos de dipolo induzidos $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t)$, os quais, dependendo do campo aplicado, podem oscilar muito rapidamente. A polarização elétrica induzida é definida como a média de momento de dipolo por unidade de volume, e é igual a:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = N \langle \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (\text{Eq. 3})$$

onde N é o número de dipolos microscópicos por unidade de volume, e $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t)$ é a média sobre todos os dipolos no meio.

Em geral, a relação entre $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ e $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ é uma entidade tensorial e pode ser escrita como:

$$P_{L,i} = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do espaço livre, $\chi^{(1)}$ é o tensor susceptibilidade elétrica linear e o subscrito i significa a i -ésima coordenada cartesiana ($i = x, y, z$), e a soma é realizada sobre j ($j = X, Y, Z$), portanto o tensor $\chi^{(1)}$ tem 9 componentes. Em um meio isotrópico, há somente uma componente independente não zero, e a susceptibilidade elétrica ou resposta dielétrica é escrita como uma quantidade escalar $\chi^{(1)}$. A polarização linear é responsável por fenômenos ópticos tais como a refração e absorção da luz.

Para gerar efeitos não-lineares, necessita-se de luz de alta intensidade, como radiação de lasers, dito anteriormente. Quando a intensidade da luz é alta o suficiente, torna-se necessário levar em consideração a polarização não-linear. É importante ressaltar que um elétron ligado a uma molécula experimenta um campo da ordem 10^8 V/m, e que os campos normalmente utilizados em laboratório são da ordem de 10^6 V/m. Para todos os efeitos, o

campo aplicado não passa de uma perturbação e, portanto, a polarização não-linear pode ser expandida em séries de potências do campo aplicado (SHEN, 1984; BUTCHER e COTTER, 1990; BOYD, 2003).

$$P_{NL,i}(r,t) = \varepsilon_0(\chi_{ijk}^{(2)}: E_j(r,t)E_k(r,t) + \chi_{ijkl}^{(3)}NE_j(r,t)E_k(r,t)E_l(r,t) + \dots) \quad \text{(Eq.5)}$$

ou simplesmente,

$$P(E) = \varepsilon_0\chi^{(1)}E + \varepsilon_0\chi^{(2)}E^2 + \varepsilon_0\chi^3E^3 + \dots \quad \text{(Eq. 5.1)}$$

O primeiro termo da eq. (5) é responsável pelos efeitos ópticos não-lineares de segunda ordem, tais como a geração do segundo harmônico (SHG), a geração de soma de frequências, a geração de diferença de frequências e o efeito eletro-óptico linear (LEO) ou Efeito Pockels. O $\chi^{(2)}$ está presente nos materiais não centro-simétricos. O segundo termo é responsável pelos efeitos ópticos não-lineares de terceira ordem que incluem a geração do terceiro harmônico, a mistura de frequências, o espalhamento Raman e Brillouin, a auto-modulação de fase, a modulação de fase cruzada e o efeito eletro-óptico quadrático (QEO) ou Efeito Kerr. O termo $\chi^{(3)}$ existe em meios com ou sem simetria de inversão.

Processos não-lineares de ordem mais alta do que a terceira são menos eficientes, exceção feita aos casos em que uma ressonância do material é explorada, quando efeitos de alta ordem podem tornar-se evidentes.

A equação (5.1) é uma maneira simplificada de descrever a expansão da polarização, é importante lembrar que a polarização e os campos são grandezas vetoriais e as suscetibilidades são tensores.

1.3 Origem das não linearidades

Quando um campo eletromagnético se propaga através de um meio material, as cargas do meio oscilam. Se o campo não for muito intenso, o deslocamento das cargas é proporcional à magnitude do campo. Em meios isotrópicos e homogêneos, a radiação é continuamente absorvida e reemitida na mesma direção. Uma consequência desse processo é a mudança na velocidade de propagação, representada pelo índice de refração. As cargas oscilam e emitem na mesma frequência da radiação incidente ou então a energia é dissipada de maneira não radiativa. Na maioria dos casos a razão entre a luz transmitida e incidente, definida como transmitância, é menor que um devido à espalhamentos e absorção. Transições entre estados vibracionais, rotacionais e eletrônicos são os tipos mais comuns de absorção observados pela espectroscopia. A frequência da radiação incidente e conseqüentemente a energia do fóton têm papel relevante para definir qual processo é mais favorável. Um meio é ressonante para determinada energia se ele absorver a radiação nessa frequência.

Uma situação diferente ocorre num meio não linear. O campo é tão intenso que as cargas não acompanham a oscilação de forma harmônica. Isto ocorre para a situação em que os campos de excitação são muito intensos.

Uma das possíveis classificações para os efeitos não lineares é em processos coerentes e incoerentes. O primeiro tipo é mais comum em meios densos e ordenados, e sua principal característica é que as entidades microscópicas, responsáveis pela não linearidade respondem em fase. O efeito conjunto de todas elas se soma para gerar a resposta macroscópica. A resposta não linear costuma ser intensa devido à emissão cooperativa dos entes geradores. Esta resposta é altamente direcional, depende da orientação da rede cristalina e o sinal não linear é coerente. A resposta não linear depende da susceptibilidade, que por sua vez guarda dependência linear com N , o número de entes geradores. Conseqüentemente, a eficiência por unidade de volume está restrita à quantidade e tipo de geradores elementares. Em outros termos, são as hiperpolarizabilidades que em última instância são importantes para ter boa eficiência por unidade de volume. Os efeitos

incoerentes são caracterizados por não haver um processo cooperativo de geração de sinal. Cada ente microscópico gera seu próprio sinal e a direção da emissão depende da sua orientação relativa ao campo que a produz (PRASAD e WILLIAMS, 1991; PEREIRA, 2005). Portanto, em meios orientados aleatoriamente, podemos esperar que a distribuição de sinais emitidas seja isotrópica em relação ao ponto de origem. A coerência é perdida porque não existe uma correlação de fase fixa entre os emissores.

1.4 Respostas não lineares em moléculas orgânicas

Recentemente muitos esforços têm sido dirigidos à busca de materiais não lineares mais eficientes. Além de obedecer aos requisitos de simetria, os materiais devem ser transparentes nos comprimentos de onda da excitação e da resposta. Compostos inorgânicos com relativa eficiência foram encontrados e possuem ampla aplicação. Como exemplo existe o KTP, material bastante usado como dobrador de frequência em lasers. Nos primórdios da pesquisa em óptica não linear, o interesse se voltava ao grupo dos materiais inorgânicos, talvez motivado pela sua disponibilidade (PÉREZ-MORENO, 2007). Com o passar dos anos, a atenção dos pesquisadores se voltou para a flexibilidade dos materiais orgânicos. Estes costumam apresentar grande quantidade de elétrons livres, o que se traduz em resposta não linear avantajada. Além disso, são facilmente modificáveis para melhorar seu desempenho, acrescentando grupos, alterando a geometria ou estendendo seu tamanho, sendo nesse quesito, a Engenharia Molecular, de fundamental importância. Outra possibilidade é alterar sua estrutura para que o material não cristalize na forma centro-simétrica e permita sua aplicação em dispositivos que envolvem respostas não lineares de ordem par (RAY, 2004). Um dos maiores atrativos entre os materiais orgânicos são as cadeias conjugadas (CHENG, 1991). A alternância de ligação σ e π como a existente no polieno (**Figura 2**), permite grande mobilidade eletrônica e, portanto forte interação com o campo externo. As ligações π são deslocalizadas, o que

significa que não há uma posição preferencial para os elétrons π ao longo da cadeia. Um campo externo pode mover esses elétrons.

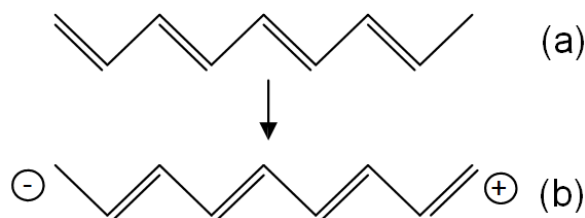


Figura 2: Ilustração do processo de mobilidade eletrônica numa cadeia conjugada. A situação (a) corresponde ao estado da cadeia antes da aplicação do campo. Em (b) as ligações π são deslocadas devido à diferença de potencial entre as extremidades causada pelo campo externo.

O arquétipo mais comum de molécula com grande hiperpolarizabilidade é uma cadeia conjugada com um grupo aceitador de elétrons numa extremidade e um grupo doador do outro. Compostos com este tipo de características são conhecidos na literatura como “push-pull” ou D- π -A.

Para moléculas com esta configuração, a primeira hiperpolarizabilidade aumenta exponencialmente com o comprimento (l) da conjugação. Uma das conseqüências de se adicionar grupos doadores e aceitadores é um deslocamento assimétrico das cargas na molécula, que equivale a um campo externo aplicado (OUDAR e CHEMLA, 1977). A alta hiperpolarizabilidade é atribuída à transferência de carga (CT – de charge transfer) entre o grupo doador e aceitador e por esse motivo fazem parte das moléculas cuja hiperpolarizabilidade tem origem neste tipo de transferência. É importante salientar que o momento de dipolo do estado excitado dessas moléculas costuma ser grande, em virtude da distância que a carga é deslocada. A primeira hiperpolarizabilidade de moléculas CT pode ser separada em duas partes (OUDAR e CHEMLA, 1977):

$$\beta = \beta_{ad} + \beta_{CT} \quad (\text{Eq. 6})$$

A primeira parte corresponde à hiperpolarizabilidade da molécula na ausência de grupos doadores e aceitadores. A segunda parte é a contribuição dos grupos laterais. Supõe-se que β_{ad} permaneça constante e seja aditivo em

relação ao número de conjugações, e que a β_{CT} muda de acordo com o caráter doador e aceitador dos grupos extremos.

1.5 Geração do Segundo Harmônico (GSH)

Uma descrição simples da geração do segundo harmônico é apresentada na Figura 3,

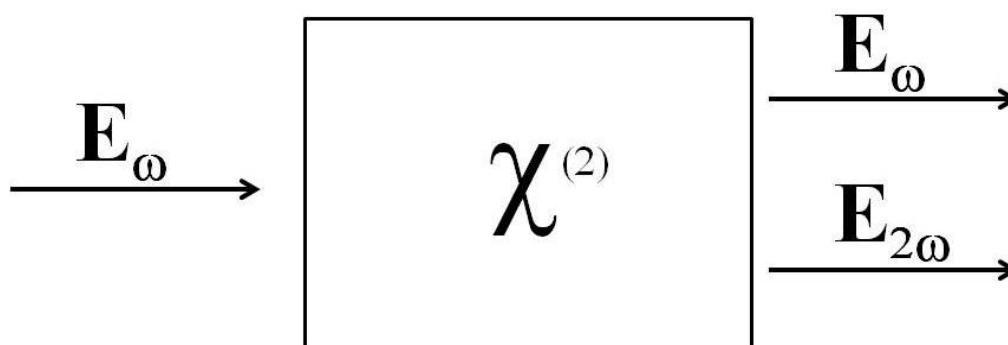


Figura 3: Feixe fundamental entrando em um material não-linear. Na saída do material são obtidos um feixe fundamental e seu segundo harmônico.

Um campo elétrico \mathbf{E}_ω na frequência fundamental ω , que se propaga com uma velocidade de fase $v_{f\omega} = c/n_\omega$, incide sobre um material não-linear e não centro-simétrico, que tem uma susceptibilidade não-linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$.

O campo fundamental induz uma resposta de polarização não-linear $P^{(2)}$ na frequência 2ω no material. Os dipolos polarizados irradiam em uma frequência 2ω , que gera um campo elétrico $\mathbf{E}_{2\omega}$ que se propaga com velocidade de fase $v_{f2\omega} = c/n_{2\omega}$. Se ambas as ondas se propagam com velocidade de fase igual, ou seja, $n_\omega = n_{2\omega}$, ao longo do comprimento do material, a potência fluirá da onda fundamental à onda do segundo harmônico (SH), ocorrendo casamento de fase entre as ondas fundamental e SH. No entanto, devido à dispersão, as ondas não se propagam, geralmente, com velocidade de fase igual, e após se propagar uma distância conhecida como comprimento de coerência, as ondas estarão fora de fase. Sendo assim, as ondas SH geradas pela onda fundamental em diferentes posições dentro do material não-linear, não se adicionam continuamente em fase. Eventualmente,

a interferência destrutiva das ondas SH causa um decréscimo no segundo harmônico gerado. Quando a ondas fundamental e SH se propagam através do material não-linear na condição de não-casamento de fase, a potência do GHS oscila ao longo do comprimento do material não-linear.

1.6 Fundamentos da Mecânica-Quântica

Em 1925, o físico austríaco Erwin Schrödinger marcou o nascimento da Mecânica Quântica moderna ao propor uma equação de autovalores que leva o seu nome. Tal equação pode ser escrita como:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{Eq. 7})$$

onde ψ é a função de onda, \hat{H} é o operador hamiltoniano e E é a energia total do sistema. Esta equação aparentemente simples determina a função de onda quântica de um sistema, que por sua vez contém toda a informação necessária para determinar o estado do sistema. Depois de ver como a equação de Schrödinger explicava o átomo de hélio e a molécula de hidrogênio, Paul Dirac chegou a declarar que a química havia chegado ao seu fim, mas acrescentou que, para a maioria dos casos a equação era demasiadamente complicada. De fato, os sistemas para os quais se pode encontrar a solução exata dessa equação se limita a um número pequeno de situações como: a partícula livre e os átomos hidrogenóides. A dificuldade a qual se referia Dirac está relacionada à complexidade do hamiltoniano para sistemas com vários elétrons e núcleos:

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2m_\mu} \nabla_\mu^2 - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde: \hat{T}_N fornece a energia cinética nuclear; \hat{T}_e fornece a energia cinética eletrônica; \hat{V}_{Ne} fornece a interação entre núcleos e elétrons; e \hat{V}_e e \hat{V}_N fornecem a interação intereletrônica e nuclear, respectivamente.

Perante esse problema os cientistas passaram a estudar maneiras aproximadas de se resolver a equação de Schrödinger. A primeira dessas aproximações diz respeito à separação das coordenadas de núcleos e elétrons.

Como a diferença de massas entre elétrons e núcleos é grande e as forças eletrostáticas aplicadas nas partículas são da mesma magnitude, se considera que os elétrons se reajustam instantaneamente após cada mínimo movimento dos núcleos. Isso quer dizer que as coordenadas eletrônicas e nucleares podem ser tratadas separadamente na função de onda. Esta é chamada aproximação de *Born-Oppenheimer*, que simplifica os problemas de muitos corpos ao de elétrons dinâmicos em alguma configuração estática dos núcleos.

Embora essa aproximação simplifique o problema ao considerar as coordenadas nucleares como fixas, ainda há o problema de separar as coordenadas do termo de interação entre os elétrons, \hat{V}_e . O problema causado pela não separação das coordenadas \hat{V}_e faz com que a função de onda seja um problema de 3N variáveis, onde N é o número de elétrons do sistema. Em 1928, Hartree propôs escrever a função de onda polieletrônica como um produto de N funções de um elétrons:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_n(\vec{r}_n) \quad (\text{Eq. 9})$$

As repulsões entre os elétrons são tratadas como um campo médio, ou seja, o potencial efetivo agindo em um elétron é produzido pelo campo médio dos outros (N-1) elétrons.

Dessa maneira, escrever a função de onda como proposto por Hartree e encontrar as diversas funções de um elétron que a compõe, implica em resolver N equações de Schrödinger de sistemas com um elétron. Ou seja, o método troca um problema em 3N variáveis por N problemas de 3 variáveis. Para resolvê-lo, deve-se recorrer a um método de cálculo conhecido como “campo auto-consistente” (do inglês, self consistent Field, SCF), que permite determinar a melhor função $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ que minimize a energia total do sistema (JONES, 1989).

No entanto, apesar da função de onda proposta por Hartree ser um produto de funções orbitais, não contempla o fato de que os elétrons são férmions e indistinguíveis. Isso tem duas conseqüências. A primeira é que não é suficiente utilizar funções orbitais para construir a função de onda. Deve-se substituí-las por orbitais-spin, $\psi_i(\mathbf{r}_i) = \phi_i \sigma$, onde ϕ_i é uma função orbital e σ é

uma função spin. Além disso, a função de onda não pode ser escrita como um produto simples, mas como um produto anti-simetrizado. Estas observações foram feitas em 1930 por Fock e Slater. Assim, o método Hartree-Fock (HF) é aquele que faz cálculos de campo auto-consistente utilizando spin-orbitais em função de onda anti-simetrizada.

A função de onda do método HF é escrita como um determinante cujos elementos são orbitais-spin. Tal determinante é conhecido como determinante de Slater.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{Eq. 10})$$

onde $1/\sqrt{N!}$ é a constante de normalização e N é o número de elétrons.

A energia para a função de onda descrita em (10) será:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N J_{ij} - K_{ij} \delta(m_{si}, m_{sj}) \quad (\text{Eq. 11})$$

onde h_i se refere a energia de um átomo hidrogenóide; J_{ij} fornece a energia de repulsão colombiana entre os pares de elétrons; K_{ij} é chamada de integral de troca, que não possui análogo clássico, aparece como consequência da antissimetrização da função de onda e contribui para a diminuição da energia do sistema. As integrais de Coulomb, J_{ij} , mostram que é energeticamente inviável um elétron ficar próximo ao outro. Já as integrais de troca vão além, mostram que é energeticamente desfavorável elétrons de mesmo spin ficarem próximos.

Mas a principal consequência da aproximação do campo médio é não descrever o movimento correlacionado dos elétrons. Assim, é conveniente definir a diferença entre a energia eletrônica exata de um sistema e a obtida pelo método HF como energia de correlação.

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (\text{Eq. 11})$$

onde E_{HF} é a energia do sistema calculada pelo método HF, e E_{exata} é a energia do sistema para uma solução exata não relativística da equação de Schrödinger.

Para calcular a energia de correlação deve-se recorrer a outros métodos: os chamados pós Hartree-Fock.

1.6.1 Métodos Semi-empíricos

Sabe-se que os cálculos semi-empíricos são ajustados de acordo com a mesma estrutura geral que um cálculo Hartree Fock (HF). Dentro desta estrutura, determinados fragmentos de informação são aproximados ou completamente omitidos nos cálculos semi-empíricos. Geralmente, os elétrons mais internos não são incluídos no cálculo e somente um conjunto mínimo de bases é usado. A fim de corrigir os erros introduzidos pelas omissões feitas, esses métodos são parametrizados. Os parâmetros para estimar as informações omitidas são obtidos de informações experimentais ou a partir de dados fornecidos por cálculos *ab initio*.

Como os métodos semi-empíricos foram desenvolvidos, inicialmente, para estudo de moléculas orgânicas contendo apenas átomos do período do Lítio, o conjunto de funções era constituído apenas de orbitais atômicos (AO) s e p. Nos métodos mais recentes, esta mesma aproximação foi mantida, ainda que sejam aplicados a sistemas moleculares constituídos de átomos presentes em períodos superiores da tabela periódica. Acredita-se que pelo menos em parte, a deficiência devido à limitação das funções de base tenha sido suprida pelo procedimento de parametrização. Existem diversos métodos semi-empíricos (LEVINE, 1991; SANTOS e ROCHA, 2000; CRAMER, 2004; AMPAC with Graphical User Interface, 2005; MORGON e COUTINHO, 2007; M. J. FRISCH, 2009).

1.6.2 Teoria do Funcional de Densidade

As técnicas *ab initio* tradicionais buscam resolver a equação de Schrödinger para a função de onda ψ_{elec} descrevendo o sistema molecular através do Hamiltoniano eletrônico. As técnicas da Teoria do Funcional de Densidade (do inglês, DFT) baseiam-se na determinação da energia como funcional da densidade eletrônica. Dentre essas, existem inúmeras metodologias que incorporam de alguma forma a correlação eletrônica.

A entidade básica na DFT é a densidade eletrônica e, portanto, ela deve ser adotada como o “observável” mecânico-quântico, o que possibilita uma formulação conceitual mais acessível em termos de química descritiva, contrariamente ao caráter abstrato da função de onda multieletrônica total que aparece nos outros métodos da química quântica quando da resolução da equação de Schrödinger (KRYACHKO e LUDENA, 1990).

Os conceitos modernos desta teoria foram inicialmente formulados para estados não-degenerados e encontram-se nos trabalhos de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG e KOHN, 1964) sobre gás de elétrons não-homogêneos, de Kohn e Sham (KOHN e SHAM, 1965b; a; SHAM e KOHN, 1966) para o desenvolvimento de equações auto-consistentes, incluindo-se efeitos de troca e correlação; posteriormente generalizados por Levy (LEVY, 1979) e Lieb (LIEB, 1983) para sistemas contendo estados degenerados. Desde os trabalhos de Thomas-Fermi (FERMI, 1927; THOMAS, 1927), Dirac (DIRAC, 1930) e Slater (SLATER, 1937; 1951), entre outros, o desenvolvimento da DFT tem tido a contribuição de pesquisadores nestas últimas décadas.

Independente da forma como o método do funcional de densidade está sendo apresentado, em termos genéricos pode-se representá-lo por dois postulados básicos:

- (1) *a função de onda do estado fundamental, e daí todas as propriedades deste estado são funcionais da densidade eletrônica - $\rho(r)$;*

- (2) *a energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico sob um dado potencial externo $v(r)$, pode ser escrita como*

$$E_v[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad \text{(Eq. 12)}$$

onde F é denominado de funcional universal de ρ , que independe do potencial externo $v(r)$. Substituindo-se a função densidade exata deste estado por outra função aproximada $\tilde{\rho}$, E_v aumenta, assim

$$\tilde{E} = \tilde{E}[\tilde{\rho}] = \int v(r)\tilde{\rho}(r)d(r) + F[\tilde{\rho}] \geq E_0 = E[\rho] \quad \text{(Eq. 13)}$$

Não se conhece a expressão analítica desta função densidade, uma alternativa encontrada para sua obtenção, é utilizar as equações de Hartree-Fock e através de um processo de auto-consistência determinar qual a melhor função ρ que minimizaria a energia total do sistema. Quando se compara as equações básicas ou a estrutura de métodos computacionais existentes, verifica-se uma grande similaridade entre o método do funcional de densidade e o método de HF (Hartree-Fock).

Na formulação inicial de Hohenberg-Kohn-Sham o termo de energia cinética foi tratado como funcional desconhecido de um sistema de partículas não-integrantes com densidade ρ , $T_s[\rho]$. Posteriormente, utilizou-se a formulação exata para representar $T_s[\rho]$ através do operador energia cinética $-\nabla^2/2$. Na representação de Kohn-Sham, o potencial V_{XC} é definido como a derivada funcional da energia total de troca-correlação:

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad \text{(Eq. 14)}$$

A qualidade dos resultados obtidos é função, principalmente, do tipo de potencial $V_{XC}(r)$ utilizado. Uma grande variedade de técnicas e métodos dentro da DFT tem surgido na literatura para a representação deste termo.

Essa teoria tornou-se, em anos recentes, uma importante alternativa para o estudo de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. Problemas que, tradicionalmente, eram tratados por métodos *ab initio* Hartree-Fock e pós-Hartree-Fock podem ser resolvidos utilizando-se a DFT, o que possibilita, em alguns casos, melhores aproximações com os dados experimentais disponíveis. Grande parte da vantagem da DFT está no fato de que sistemas com estrutura relativamente grande podem ser estudados com uma boa precisão química, e a um custo computacional que, algumas vezes, corresponde a uma fração daquele obtido utilizando-se métodos tradicionais com correlação eletrônica.

1.6.3 Interação de Configurações

Em mecânica quântica, a Interação de Configurações (CI) é um método pós-Hartree-Fock (LEVINE, 1991; SANTOS e ROCHA, 2000; MORGON e COUTINHO, 2007) usado para resolver a equação de Schrödinger não relativística, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, para sistemas multieletrônicos.

A diferença entre a energia do sistema obtida pela solução exata da equação não-relativística de Schrödinger e aquela obtida pela aproximação de HF é denominada energia de correlação. O método CI é um dos métodos que consideram o efeito da correlação eletrônica na função de onda de HF, fornecendo, desse modo, informações acerca dos estados eletrônicos de um sistema. Dentro dessa metodologia, os orbitais moleculares (OM) ocupados e desocupados são descritos e empregados na construção da função de onda, ψ , a qual representa a configuração do sistema como sendo uma combinação linear das funções que caracterizam cada uma das possíveis configurações

$$\Psi_{el} = \sum_i a_i \phi_i \quad (\text{Eq. 15})$$

onde os coeficientes a_i são obtidos utilizando o método variacional.

O método variacional permite, de forma aproximada, que a energia de um sistema quântico seja estimada sem a necessidade de resolver diretamente a equação de Schrödinger.

De uma forma genérica, a integral variacional pode ser escrita como:

$$E \leq \frac{\int \Psi \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (\text{Eq. 16})$$

onde E corresponde à energia verdadeira do sistema.

Após um tratamento algébrico dessa integral temos,

$$W \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_i a_j S_{ij} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_i a_j H_{ij} \quad (\text{Eq. 17})$$

na qual W corresponde à energia variacional e S_{ij} e H_{ij} são definidos como:

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau \quad (\text{Eq. 18})$$

$$H_{ij} = \int \phi_i \hat{H} \phi_j d\tau \quad (\text{Eq. 19})$$

O próximo passo consiste em encontrar os coeficientes que minimizam o funcional energia (W). Assim,

$$\frac{\partial W}{\partial a_k} = 0, \text{ sendo } k=1,2,3,\dots,n \quad (\text{Eq. 20})$$

Aplicando a equação 20 em 18 temos um sistema de n equações acopladas,

$$\sum_{k=1}^n [(H_{ik} - S_{ik} W) a_k] = 0 \quad i = 1,2,3,\dots,n \quad (\text{Eq. 21})$$

cujas soluções diferentes da trivial ($a_0=a_1=\dots=a_n=0$) são obtidas da expansão do determinante secular

$$\det(H_{ik} - S_{ik} W_i) = 0 \quad (\text{Eq. 22})$$

A equação gerada, portanto, pela expansão de 16 possui como raízes W_0, W_1, \dots, W_n . Utilizando a equação 17, as seguintes relações podem ser escritas: $E_0 \leq W_0, E_1 \leq W_1, \dots, E_n \leq W_n$, na qual E representa energia real do sistema. Portanto, de acordo com o teorema variacional, o limite superior da energia de cada estado eletrônico do sistema pode ser obtido. O aumento do número de configurações fornece valores mais próximos de E e W .

Uma aproximação para a função de onda do estado fundamental é obtida pela utilização da raiz $W_0 \approx E_0$ no conjunto de equações (16), de onde é possível obter $a_0^0, a_1^0, \dots, a_n^0$ (o índice sobrescrito representa o estado eletrônico do sistema em ordem de energia). A função de onda do sistema para o estado eletrônico específico (ψ) é obtida utilizando a equação 16. A utilização

de raízes superiores fornece funções de onda para os estados excitados da molécula.

$$\Psi_{el}^0 = a_0^0 \phi_0 + a_1^0 \phi_1 + a_2^0 \phi_2 + \dots; W_0$$

(Eq. 23)

$$\Psi_{el}^1 = a_0^1 \phi_0 + a_1^1 \phi_1 + a_2^1 \phi_2 + \dots; W_1$$

As funções ψ_{el}^0 e ψ_{el}^1 em (23) são normalizadas e ortogonais.

No método CI, as ϕ_i , podem ser geradas a partir de excitações simples, duplas, etc., de acordo com o número de elétrons envolvidos na transição. Considerando um sistema constituído de \underline{m} elétrons e uma base de funções contendo \underline{b} orbitais atômicos (igual número de OM), o número de configurações possíveis \underline{a} é proporcional a b^m . Uma CI completa é, portanto, restrita a sistemas pequenos e a funções de base de atômicas limitadas. É também uma prática comum em cálculos CI estabelecer um número finito e pequeno de OM ocupados e virtuais a serem utilizados na obtenção das configurações eletrônicas. Assim, esse método permite avaliar um número bem maior de configurações de um sistema de modo a fornecer, em princípio, uma estrutura excitada na sua configuração mais estável.

1.6.4 Forças de Oscilador

Embora os valores de ε sejam a expressão mais comum da intensidade de absorção, dois outros termos são ocasionalmente encontrados. O coeficiente de absorção integrado, A , é definido como:

$$A = \int_0^\infty \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (\text{Eq. 24})$$

A força de oscilador f_{nm} é uma quantidade adimensional que representa a razão entre o coeficiente de absorção integrado observado e o calculado para um único elétron num poço de potencial harmônico tridimensional (HARRIS e BERTOLUCCI, 1989; ROHATGI-MUKHERJEE, 1992).

$$f_{nm} = \left[\frac{4m_e c^2 \varepsilon_0}{N_A e^2} \ln(10) \right] A = 4,32 \times 10^{-9} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (\text{Eq. 25})$$

Nessa equação, m_e e e são respectivamente a massa e a carga do elétron, c é a velocidade da luz, N_A é o número de Avogadro e A (coeficiente de absorção integrado) é a área em um gráfico absorvidade molar versus número de onda (GILBERT e BAGGOT, 1991). O conjunto de constantes fundamentais apresentado acima tem um valor igual a $4,32 \times 10^{-9} \text{ mol.dm}^{-3}.\text{cm}^2$. Para transições eletrônicas muito intensas, a força de oscilador pode assumir valores em torno de um (HARRIS e BERTOLUCCI, 1989).

A relação entre a força de oscilador e coeficiente de absorvidade molar é dada na Tabela 1.

Tabela 1. Relação entre os valores de coeficiente de absorvidade molar e força de oscilador para diversos tipos de bandas.

Log ε	f	Transição
-1 a 1	10^{-6} a 10^{-4}	Proibida
1 a 3	10^{-4} a 10^{-2}	Parcialmente permitida
4 a 5	10^{-2} a 1	Permitida
>5	>1	Completamente permitida

(Fonte: (HARRIS e BERTOLUCCI, 1989; TURRO, 1991)).

Enquanto a absorvidade molar é uma medida experimental da intensidade da absorção fotônica em um dado comprimento de onda, por um dado composto em solução, à concentração de 1 mol.dm^{-3} , a força de oscilador, f_{nm} , é uma medida da probabilidade de uma transição eletrônica (absorção fotônica) em um dado comprimento de onda. Essas duas quantidades se equivalem (GILBERT e BAGGOT, 1991; LAKOWICZ, 1999).

1.7 Modelos contínuos de solvente

Os modelos contínuos de solvente são utilizados na modelagem de soluções líquidas. Esses modelos são formados por uma cavidade contendo a molécula do soluto, enquanto o solvente é tratado como um meio contínuo de constante dielétrica uniforme. O campo elétrico das partículas carregadas do soluto interagem com o meio, produzindo uma polarização nele, a qual retorna para a função de onda do soluto.

Segundo essa teoria, a energia de solvatação se resume em dois termos: indução e dispersão. As forças de dispersão atuam entre as moléculas, descrevendo a correlação entre o movimento eletrônico do soluto e do solvente. A energia de interação pode ser descrita através do modelo de campo de reação de (ONSAGER, 1936). Este modelo considera que o soluto ocupa uma cavidade de solvente esférica ou elipsoidal, representando um meio contínuo caracterizado pela constante dielétrica. O campo elétrico do soluto polariza o meio e o novo campo reage mudando o sistema molecular do soluto. Na aproximação mecânico-quântica o efeito do solvente é um termo adicional no Hamiltoniano da molécula isolada. O modelo tem, portanto, uma descrição quântica da molécula e clássica do meio.

Uma das famílias de modelos para o tratamento do efeito do solvente são os métodos SCRF (Self Consistent Reaction Field), desenvolvido por Tapia e Goscinsky (TAPIA e GOSCINSKI, 1975), baseado na interação de momentos dipolares.

O método PCM (Polarizable Continuum Method) utiliza um modelo quântico para descrever o soluto; o potencial da superfície é determinado por diferenciação numérica e sua interação com o solvente é computada de forma auto-consistente. A cavidade da molécula é definida por meio de esferas atômicas que têm raios proporcionais aos raios de van der Waals para cada átomo (FORESMAN, 1996; TOMASI, 2005).

O COSMO é um modelo de solvatação contínuo (MSC) com formato da molécula, i.e., uma superfície com o formato da estrutura estudada é construída entre esta e o meio dielétrico que a envolve, a partir de esferas de van der Waals interconectadas. Esta superfície é dividida em um grande

número de segmentos, sobre cada um dos quais a densidade de carga 'espelhada' (screening) proveniente da polarização do meio é assumida como sendo constante (KLAMT e SCHUURMANN, 1993; KLAMT, 1995).

A visão básica do COSMO comparada com outros MSC é evitar a solução de condições de contorno dielétricas complicadas, e começar a partir de condições de contorno mais simples de potencial quase nulo, as quais poderiam ser válidas para um meio condutor (KLAMT, 1996). A escolha do COSMO resulta em um fator de escala $f(\epsilon)$ cuja forma é exatamente a usada nos estudos empíricos de efeitos solvatocrômicos,

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon - 1/2} \quad \text{(Eq. 26)}$$

ϵ é a constante dielétrica do solvente.

Esse modelo mostra-se mais adequado na descrição de solventes que possuam permissividade elevada, já que estes se comportam como um condutor ideal. Com água ($\epsilon \approx 80$), por exemplo, uma precisão excelente pode ser alcançada. No caso de solventes com permissividades muito baixas, um procedimento mais elaborado, envolvendo uma solução completa das equações eletrostáticas é desejável. No entanto, isso irá requerer um grande esforço. No entanto, enquanto modelos baseados na expansão multipolar da distribuição de cargas de uma molécula são limitados a pequenas moléculas, quase-esféricas ou elipsoidais, COSMO tem a vantagem de que pode ser aplicado a estruturas moleculares grandes e irregulares (DOLNEY, 2000).

2. OBJETIVO

Este estudo teve por objetivo avaliar o papel de certos substituintes sobre as propriedades ópticas não lineares em derivados da ftalocianina de zinco, a fim de propor estruturas com propriedades ONL ampliadas. Além disso, buscou comparar valores experimentais e teóricos com a finalidade de validar a metodologia adotada para estimar valores para certas propriedades ONL, empregando cálculos mecânico-quânticos.

3. METODOLOGIA

3.1. Otimização das estruturas

Todas as estruturas em estudo foram pré-otimizadas pelo método semi-empírico PM3. O método PM3 (do inglês, Parametrization Method 3) usa quase as mesmas equações que o método AM1 (do inglês, Austin Model 1) junto com um conjunto de parâmetros melhorado. O método PM3 é ainda muito utilizado para descrever sistemas orgânicos (SANTOS e ROCHA, 2000). Posteriormente, essas estruturas obtidas dos cálculos semi-empíricos foram otimizadas por metodologia DFT. O funcional híbrido utilizado em cada caso foi o B3LYP, funcional esse que é uma combinação do funcional de Becke com inclusão de 3 parâmetros empíricos de ajuste, mais os funcionais de correlação de Lee, Yang e Parr (LEE, 1988). Atualmente, essa metodologia é um dos métodos da DFT mais empregados, em vista do excelente desempenho quando aplicado a uma enorme variedade de sistemas, apresentando um custo computacional baixo em relação a outras técnicas da DFT.

Para a descrição de átomos de Zn foi empregado o conjunto de bases atômicas lanl2dz com pseudo-potencial para este elemento, e para os demais elementos presentes nestas estruturas (C, N, S, H e O) usou-se o conjunto de bases atômicas 6-31g(d,p). Esse processo foi permitido pelo uso da palavra-chave GEN disponível nas opções de criação dos arquivos de entrada do programa GAUSSIAN 09 (M. J. FRISCH, 2009).

Para os cálculos semi-empíricos foi utilizado o pacote de programas AMPAC (AMPAC with Graphical User Interface, 2005) e para os cálculos DFT usou-se o programa GAUSSIAN 09 (M. J. FRISCH, 2009).

3.2. Simulação de solvatação

Para a modelagem de soluções em Clorofórmio das estruturas foi utilizado o modelo de contínuo dielétrico IEFPCM, com valores que descrevem as propriedades deste solvente. No cálculo de primeira hiperpolarizabilidade foi utilizado o modelo de solvatação COSMO (KLAMT e SCHUURMANN, 1993; KLAMT, 1995). Os programas utilizados para este tipo de cálculo foram os mesmos empregados nos cálculos de otimização.

3.3. Cálculos de estados excitados

Para cada um dos três derivados estudados nessa dissertação, cálculos de espectro de excitação foram simulados. Empregou-se a abordagem dependente do tempo da Teoria do Funcional de Densidade (TD-DFT) (KOCH e HOLTHAUSEN, 2001) e o funcional híbrido B3LYP (LEE, 1988; BECKE, 1993), assim com nas otimizações, para as estruturas solvatadas em contínuo dielétrico simulando clorofórmio com solvente, partindo-se sempre das estruturas previamente otimizadas. Nesse caso, os mesmos conjuntos de bases atômicas empregados nos cálculos de otimização foram utilizados.

A otimização do primeiro estado excitado dos compostos sob estudo foi feita empregando-se o método CIS (Configuration Interaction Singles) (MORGON e COUTINHO, 2007). Depois de otimizadas as estruturas no estado S_1 , por medida de uniformidade estimou-se o momento de dipolo relativo a essas estruturas empregando o funcional híbrido B3LYP, em cálculo 'single point', e o mesmo conjunto de bases atômicas empregado na otimização. A visualização dos dados foi feita pela utilização do pacote de interface gráfica GaussView 5.0.8.

3.4. Cálculos de parâmetros ONL

Os parâmetros ONL foram calculados a partir do pacote computacional AMPAC 8.16.5 (DEWAR, 1985; AMPAC with Graphical User Interface, 2005) empregando-se o hamiltoniano semi-empírico PM6 e um conjunto de palavras-chave descritas a seguir, em cálculo *single point* (1SCF). Em todos os cálculos empregou-se o modelo de solvatação COSMO (Conductor-like Screening Model) (KLAMT e SCHUURMANN, 1993; KLAMT, 1995). As seguintes palavras-chave foram empregadas no cálculo dos parâmetros ONL:

- **MPG:** Fornece dados de grupo pontual para critérios múltiplos;
- **COSMO:** Informa o uso do COSMO como modelo de contínuo dielétrico;
- **DIELEC:** Informa a constante dielétrica do solvente;
- **IOFR:** Informa o índice de refração do solvente;
- **RSOLV:** Informa o raio do solvente;
- **APOLAR:** Calcula os tensores em resposta ao campo elétrico aplicado.

A sub-rotina APOLAR é contribuição do Prof. Daniel Liotard, da Université Bordeaux.

Esses cálculos permitem a estimativa de parâmetros tais como momento de dipolo (μ) e seus componentes, polarizabilidade (α) e seus componentes, os componentes da polarizabilidade de segunda ordem (primeira hiperpolarizabilidade, β), e os da polarizabilidade de terceira ordem (segunda hiperpolarizabilidade, γ).

No presente trabalho o valor médio de polarizabilidade - em Inglês 'orientationally averaged dipole polarizability' - foi calculado a partir dos componentes α_{XX} , α_{YY} e α_{ZZ} , segundo a expressão,

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} \alpha_{\lambda\lambda} = \frac{1}{3} (\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ}) \quad \text{(Eq. 27)}$$

A polarizabilidade possui as seguintes unidades no Sistema Internacional: $C \cdot m^2 \cdot V^{-1} = A^2 \cdot s^4 \cdot kg^{-1}$. No entanto, ela é usualmente expressa como "volume de polarizabilidade", com unidades de cm^3 ou em $\text{Å}^3 = 10^{-24} cm^3$. Os valores apresentados neste trabalho estão expressos em termos de "volume de polarizabilidade". Usualmente, o termo polarizabilidade se refere à "polarizabilidade média", ou seja, à média sobre os eixos cartesianos sobre a molécula.

A estimativa do valor médio da primeira hiperpolarizabilidade, ou valor absoluto estático da primeira hiperpolarizabilidade, por não considerar a dispersão óptica, foi obtida a partir da aplicação dos componentes do tensor hiperpolarizabilidade, simplificado pelo processo de simetrização proposto por Kleinmann (KLEINMAN, 1962), pela aplicação desses na expressão a seguir,

$$\langle \beta \rangle = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2}$$

(Eq. 28)

Os valores de β apresentados neste trabalho estão expressos em unidades eletrostáticas ($1 \text{ a.u.} = 8.6393 \times 10^{-33} cm^5 \cdot ues^{-1}$).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estruturas moleculares conjugadas tendem, geralmente, a possuir hiperpolarizabilidades relativamente maiores que as observadas para as não conjugadas, evidenciando que os elétrons π deslocalizados possuem contribuição predominante nesse processo (OUDAR e CHEMLA, 1977; CHENG, 1991).

Sistemas orgânicos com características 'push-pull' são conhecidos por possuírem consideráveis propriedades ópticas não-lineares (ONL) (BENKOVA, 2006; CASTET, 2006). Dessa maneira, esses materiais têm se tornado de grande interesse do ponto-de-vista tecnológico, sobretudo considerando-se a relativa facilidade em ajustar tais respostas mediante modificações químicas. Com isso, o entendimento da relação estrutura-propriedade ONL dessas moléculas possui um papel crucial no 'design' de novos materiais com propriedades ONL ampliadas. Dentro desse foco, a química teórica possui um importante papel, já que seu emprego tende a minimizar sínteses desnecessárias, mediante planejamento adequado (KANIS, 1994).

No presente trabalho, são propostos três derivados "push-pull" para a ftalocianina de zinco, passíveis de aplicação em óptica não linear.

4.1. 1-(α -dietilamino- β -nitro-ftalocianina de zinco)

O primeiro derivado proposto possui três grupos dietilamino em posição α , e um grupo nitro em posição β no macrociclo. Nesse caso, o grupo nitro possui o papel de acceptor de elétrons enquanto que os três dietilamino têm a função de serem os doadores. Essa estrutura deve possuir relativa simplicidade de síntese em relação aos outros derivados em estudo por conter grupos de fácil inserção no macrociclo da ftalocianina, o grupo nitro, por exemplo, pode ser inserido por uma reação de nitração ordenada. Por ser um típico composto **D- π -A** (D = Doador, A = Aceptor), o derivado (1) deve apresentar características promissoras para aplicação em ONL (**Figura 4**).

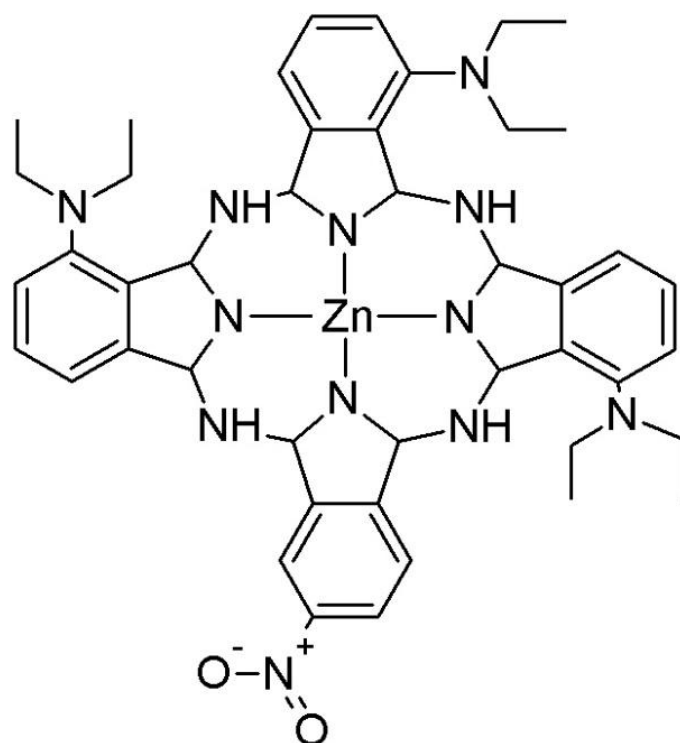


Figura 4: Representação esquemática da estrutura do composto α -dietilamino- β -nitro-ftalocianina de zinco (**1**).

O cálculo de otimização realizado revelou que a geometria para o estado fundamental do derivado (**1**) possui os dois oxigênios do grupo nitro no mesmo plano do macrociclo da ftalocianina, e os carbonos dos grupos dietilamino em posição axial a esse mesmo plano. Uma visualização, através da **Figura 5**, da estrutura otimizada em duas perspectivas ilustra bem isso.

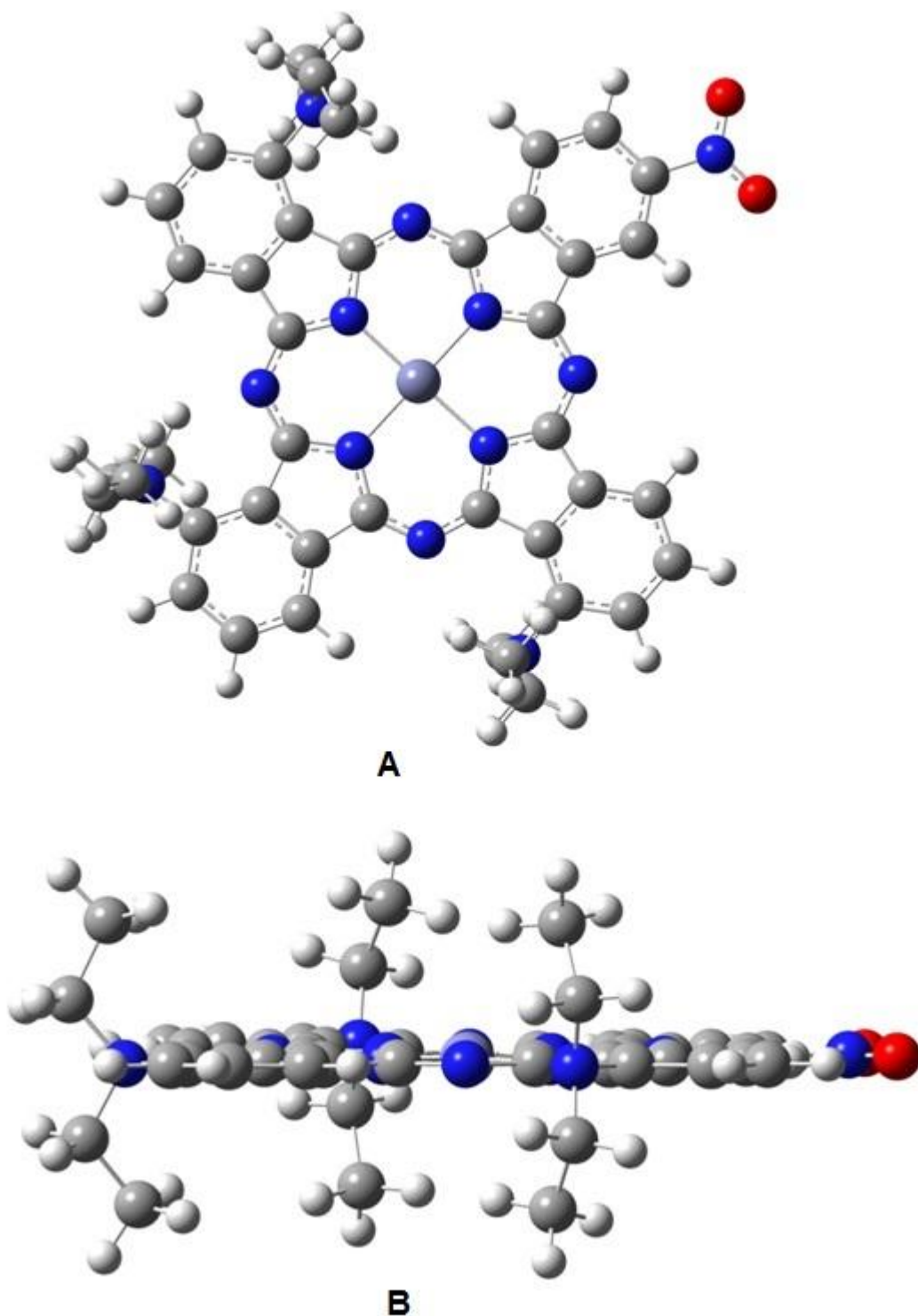


Figura 5: Estrutura do composto α -dietilamino- β -nitro-Ftalocianina de Zinco otimizada: a) perspectiva frontal; b) perspectiva lateral.

É importante que o grupo nitro fique no mesmo plano do macrociclo, devido ao fato de que seus orbitais π necessitam ficar paralelos aos carbonos

do grupo pirrol, para que seja garantida a transferência intramolecular de carga (TIC) quando a molécula for submetida a um campo elétrico externo.

Para evidenciar que há uma deslocalização eletrônica, que se inicia nos grupos dietilamino, passa pelo macrociclo e chega ao grupo nitro, o cálculo de energia para os trinta primeiros estados excitados foi efetuado. A primeira transição ocorre por volta de 671,5 nm com uma elevada força de oscilador ($f=0,6553$), sendo esta a transição HOMO-LUMO. O espectro de absorção obtido teoricamente para esse derivado exibe duas “bandas” de absorção características das ftalocianinas, evidenciando que a metodologia teórica empregada é satisfatória ao descrever propriedades espectroscópicas de moléculas dessa classe de compostos.

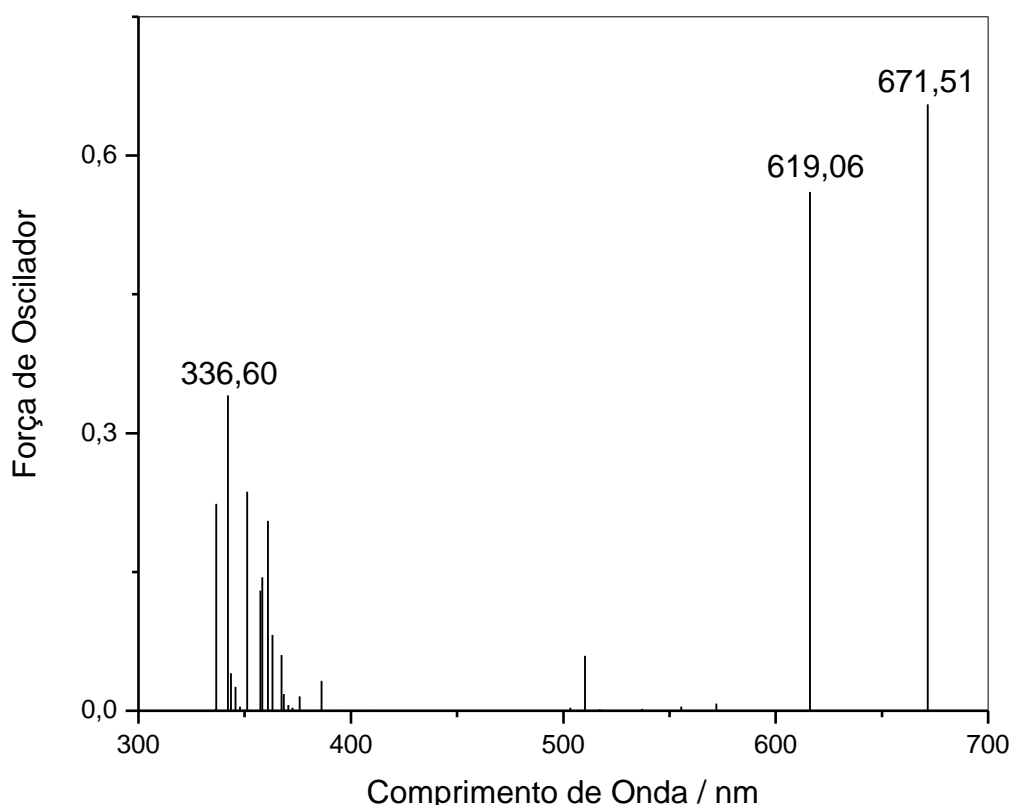


Figura 6: Espectro de excitação teórico (em linhas espectrais) obtido para o composto (1).

As duas linhas espectrais na região entre 600 e 700 nm, equivalem à banda Q da ftalocianina, e o máximo de absorção observado por volta de 336 nm juntamente com outras absorções adjacentes são correspondentes à banda B ou banda de Soret, como era de se esperar para este tipo de molécula.

Para a primeira transição eletrônica (671,51 nm) observou-se que apenas a transição HOMO-LUMO está envolvida. O alto valor de força de

oscilador obtido para essa transição, e uma análise dos orbitais de fronteira envolvidos na transição, sugere que esta é uma típica transição π - π^* , como reportado anteriormente para moléculas similares (MACHADO, 2008), é ainda possível notar que essa transição envolve uma deslocalização da densidade eletrônica do macrociclo para a região próxima ao grupo nitro.

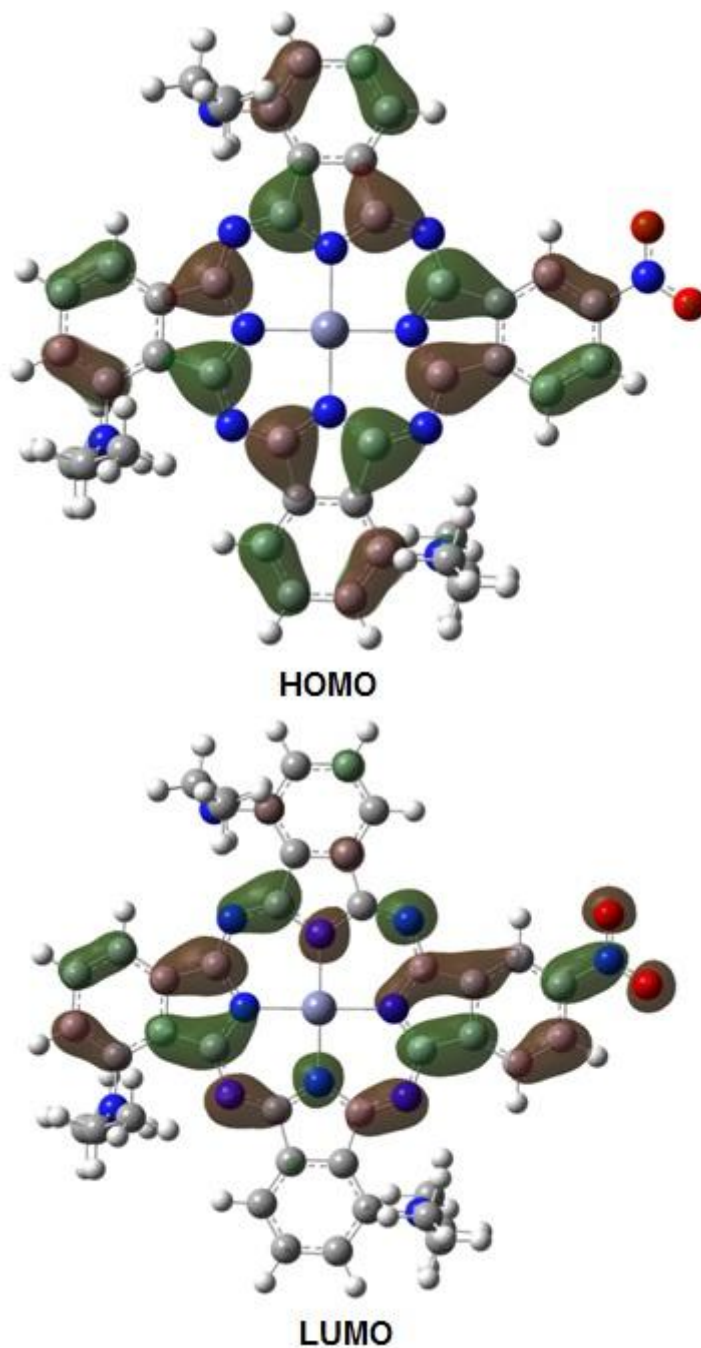


Figura 7: Orbitais de fronteira calculados para o composto **(1)** a partir de otimização por DFT com cálculo SCRF (método IEFPCM), considerando clorofórmio como solvente.

O mapa de potencial eletrostático traçado sobre a superfície de densidade eletrônica do derivado **(1)**, apesar de ser um dado superficial, corrobora a informação que os grupos doadores e aceptores de elétrons, presentes nesse composto, conseguem deslocar adequadamente a densidade eletrônica, já que se observa uma elevada densidade de carga sobre o grupo nitro (representada pela região avermelhada). Como o Zinco não tem participação funcional na deslocalização eletrônica (não comprovada pelos cálculos realizados), e por ser o átomo mais eletropositivo da molécula, é a região mais deficiente em elétrons na estrutura (representada pela cor azulada).

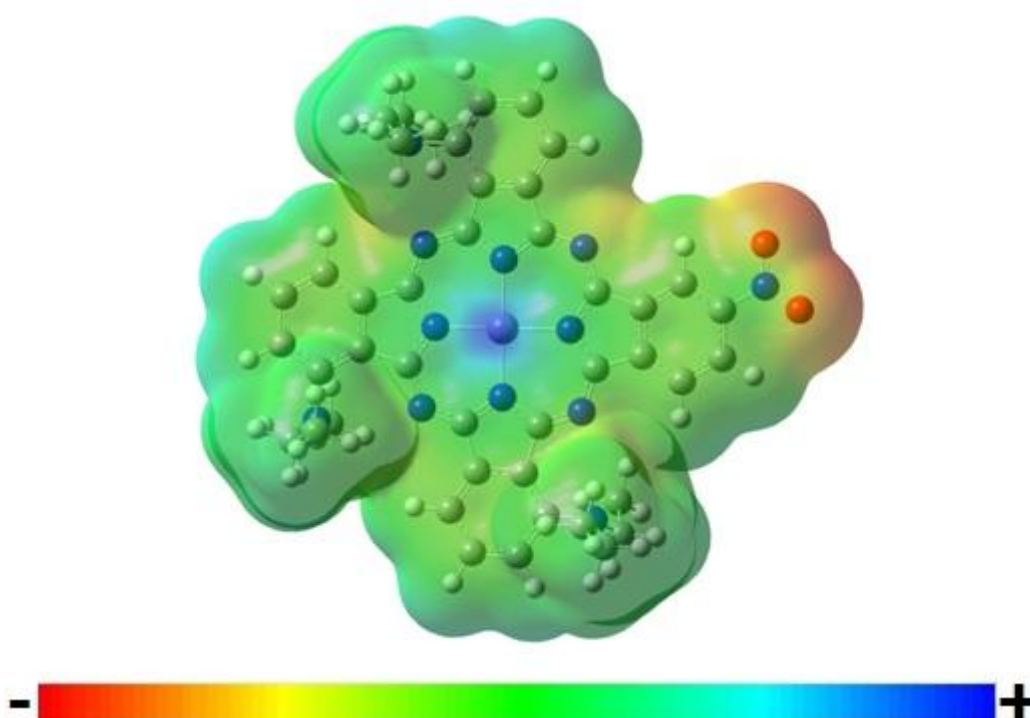


Figura 8: Mapa de potencial eletrostático traçado sobre a superfície de densidade eletrônica para o composto **(1)**.

O cálculo de otimização do primeiro estado excitado foi realizado a fim de comparar sua geometria com a do estado S_0 . Com os dados obtidos percebe-se que, para o composto **(1)**, a estrutura que corresponde ao estado S_1 solvatado e relaxado é bastante similar à do estado fundamental, demonstrando que a molécula não sofre distorções angulares significativas em sua geometria. No entanto, foram observadas diferenças em outro parâmetro geométrico, como o tamanho de ligação. A **Tabela 2** apresenta as distâncias interatômicas obtidas, por otimização, para o composto **(1)** em ambos os

estados. Os comprimentos de ligação mostram-se compatíveis aos de sistemas conjugados, observou-se encurtamento em ligações específicas, indicando que a "ponte π " desloca de forma eficiente a densidade eletrônica entre os extremos da molécula, como dito anteriormente.

Tabela 2. Distâncias interatômicas (Å) relativas ao composto **(1)** solvatado em clorofórmio (IEFPCM) nos estados S_0 e S_1 .

Ligação	S_0	S_1	$\Delta\%^*$ (S_1, S_0)
C(36)N(69)	1,4645	1,4464	-1,25
N(69)O(71)	1,2338	1,1973	-3,05
N(69)O(70)	1,2338	1,1981	-2,98
C(39)N(72)	1,4381	1,4267	-0,80
C(29)N(54)	1,4377	1,4291	-0,60
C(3)N(87)	1,4386	1,4267	-0,83
C(73)N(72)	1,4742	1,4625	-0,80
C(80)N(72)	1,4720	1,4625	-0,65
C(62)N(54)	1,4745	1,4617	-0,88
C(55)N(54)	1,4721	1,4618	-0,70
C(88)N(87)	1,4732	1,4625	-0,73
C(90)N(87)	1,4723	1,4624	-0,68

* $\Delta\%$ (Diferença nos tamanhos de ligação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado).

Para o estado S_1 , a deslocalização do sistema π aumenta, o que pode ser denotado pelo encurtamento dos comprimentos de ligação, com o conseqüente aumento na TIC (Transferência Intramolecular de Carga) o que é esperado em sistemas com boas propriedades ONL (OUDAR e CHEMLA, 1977; CHENG, 1991; CASTET, 2006). Os processos de TIC estão associados a variações apreciáveis de momento de dipolo, $\Delta\mu$, entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado (estado de transferência de carga) (OUDAR e CHEMLA, 1977; KANIS, 1994), relacionado à transferência de elétron entre o estado fundamental e o excitado.

Ademais, os momentos de dipolo das espécies solvatadas e relaxadas no estado S_1 tendem a ser apreciavelmente mais altos que para as mesmas

espécies no estado fundamental, como sugere o valor calculado para as estruturas otimizadas nos estados S_0 e S_1 para o composto (1), em clorofórmio,

$$\mu(S_0)=9,844 \text{ Debye}; \mu(S_1)= 10,151 \text{ Debye}; \Delta\mu(S_1,S_0)= 3,024\%$$

O aumento observado, do momento de dipolo, no primeiro estado excitado em relação ao estado fundamental está diretamente relacionado aos elevados valores de polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade obtidos por cálculo teórico através da metodologia citada no item 3.4.

$$\langle\beta_{\text{tot}}\rangle = 434,12 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$$

$$\langle\alpha\rangle = 407,26 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Como o derivado (1) ainda não foi sintetizado, os dados experimentais acerca de suas propriedades ONL não existem, mas tendo como experiência trabalhos publicados por grupos do LAFOT(MACHADO, 2008) para moléculas similares, pode-se esperar que, os resultados obtidos teoricamente neste trabalho possuem boa concordância com os valores reais observados para essa classe de compostos.

4.2. 2-(β -(n-butóxi)-dinitrofenil-etinil ftalocianina de zinco)

A segunda estrutura proposta, **Figura 9**, tem seis grupos n-butóxi substituídos em posições β do macrociclo da ftalocianina, além de conter mais dois grupos nitrofenil-etinil ligados nas posições β restantes. Dentre os derivados propostos, esse é o mais volumoso contando com a presença de 163 átomos, o intuito da proposição de tal molécula é para fazer uma comparação com os outros dois derivados de menor tamanho molecular.

Esta estrutura foi proposta por Maya e colaboradores (MAYA, 2003).

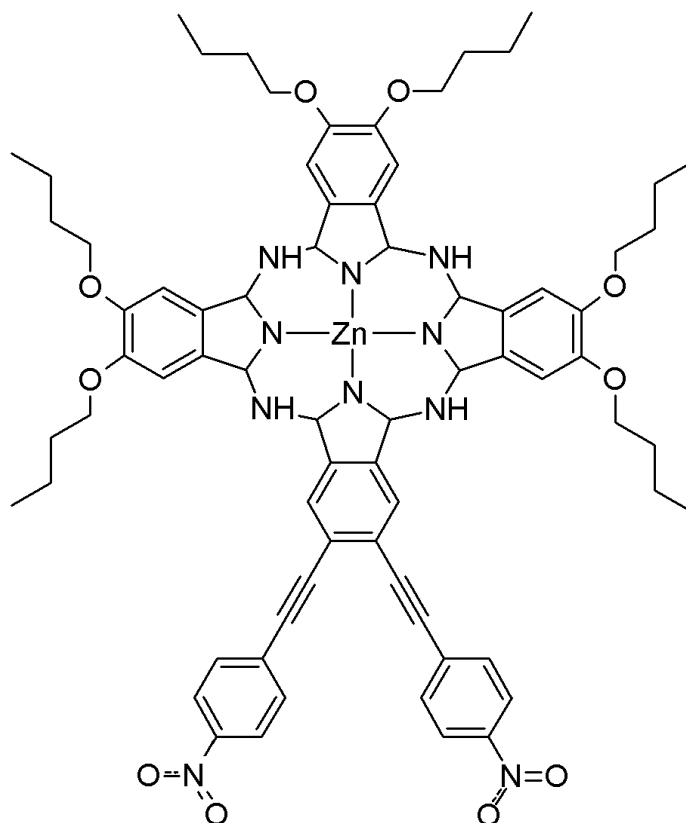
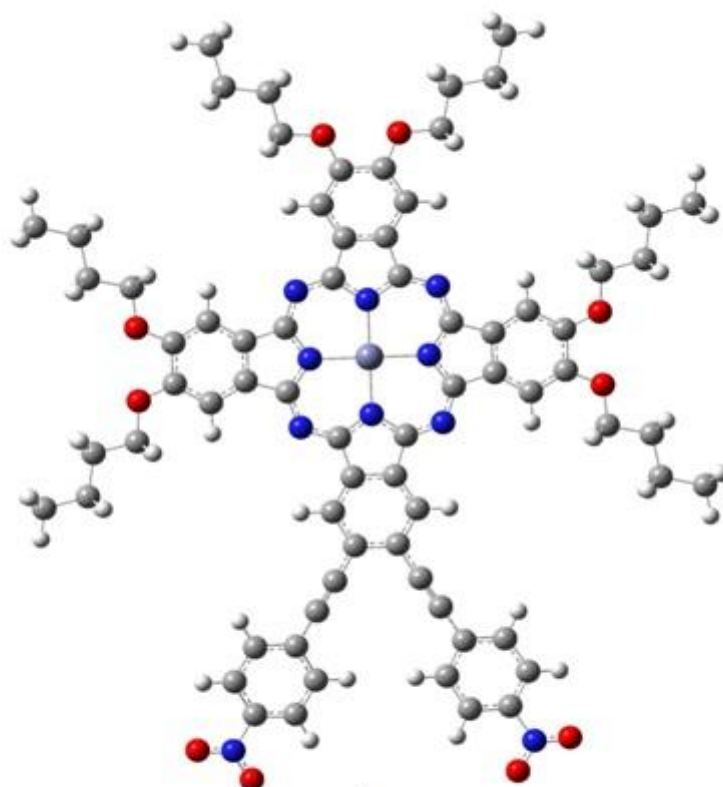
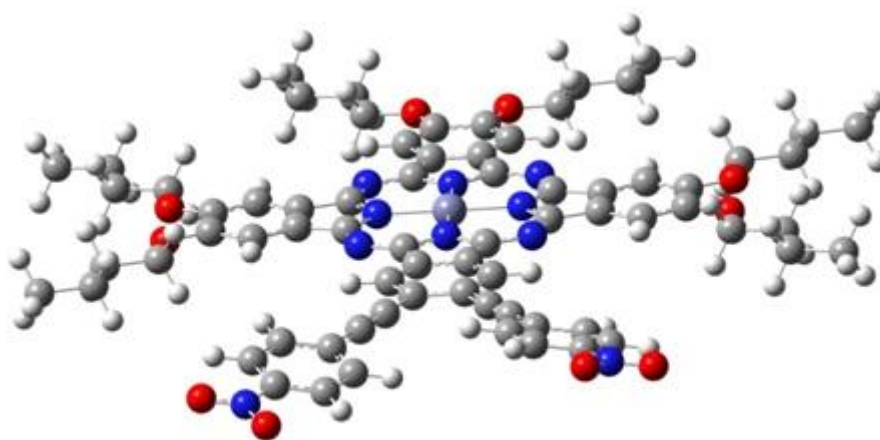


Figura 9: Representação esquemática da estrutura do composto α -dietilamino- β -nitro-ftalocianina de zinco (**2**).

A estrutura (**2**) apresenta uma alta possibilidade de deslocalização eletrônica, devido à grande capacidade doadora dos seis grupos n-butóxi aliada à propriedade aceptora dos dois grupos nitrofenil-etinil. O cálculo de otimização dessa molécula forneceu uma estrutura de mínima energia com os anéis benzênicos arranjados com uma pequena diferença angular ao plano do macrociclo da ftalocianina como pode ser observado na **Figura 10**.



A



B

Figura 10: **A:** Estrutura de mínima energia obtida, através de otimização por DFT, para o composto **(2)**. **B:** Deslocamento angular nos anéis benzênicos, observado no cálculo de otimização do estado fundamental da estrutura do derivado **(2)**.

Por conter apenas carbonos sp e sp^2 nos grupos nitrofenil-etinil, espera-se que os anéis benzênicos fiquem paralelos um ao outro, mas devido às distorções provocadas por impedimentos estéricos dos grupos adjacentes na estrutura geral da ftalocianina, a geometria mais favorável para este derivado é a apresentada na **Figura 10**. O fato dos anéis estarem praticamente no mesmo

plano favorece a deslocalização eletrônica de interesse, pois a sobreposição dos orbitais envolvidos na primeira transição eletrônica se torna facilitada, culminando em elevado valor de força de oscilador para tal transição, **Tabela 3**.

Outro fator relevante observado na geometria da estrutura otimizada é a posição em que os grupos n-butóxi se encontram, em cada anel pirrólico em que esses grupos foram inseridos observa-se um acima e outro abaixo do plano do macrociclo da ftalocianina, isso pode ser importante para impedir estados de agregamento do tipo H, também chamados de agregados face-a-face.

Para a simulação do espectro eletrônico do derivado **(2)** foi realizado o cálculo de trinta estados excitados com as características do clorofórmio sendo empregado como solvente. Este cálculo revelou que a primeira transição eletrônica ocorre por volta 744nm com uma força de oscilador relativamente alta ($f=1,0695$) sendo essa a transição HOMO-LUMO. O espectro simulado na região UV-Vis é compatível ao reportado em trabalhos anteriores para moléculas de natureza semelhante à do derivado **(2)** (MACHADO, 2008).

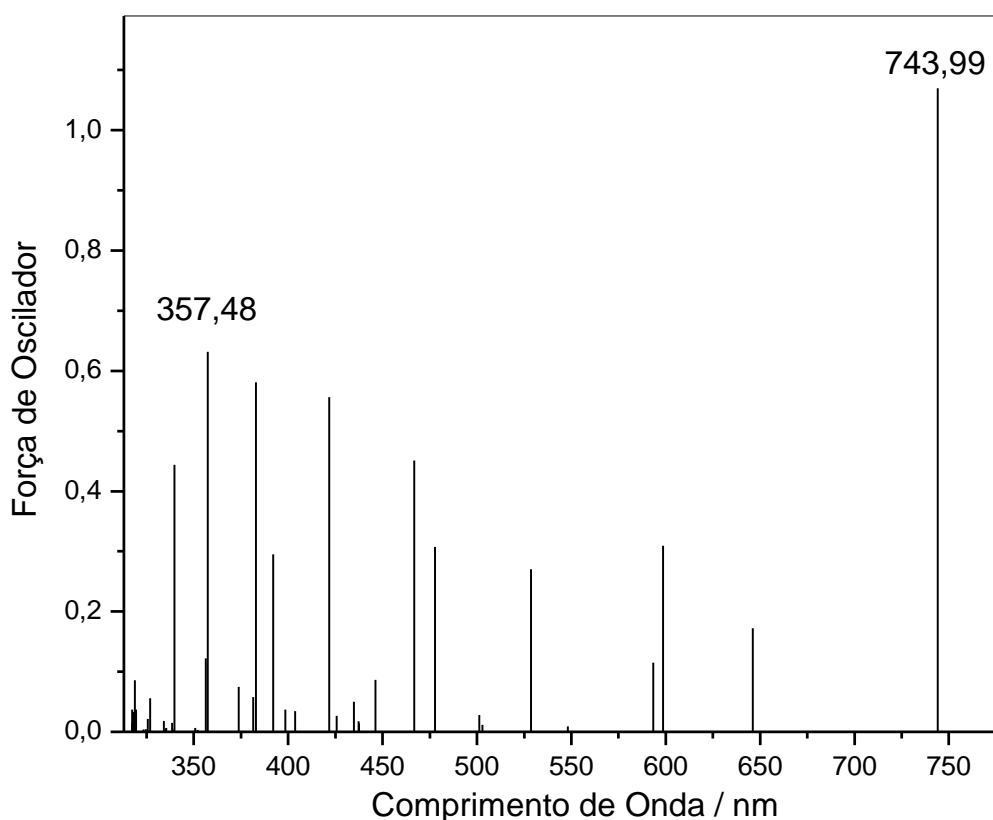


Figura 11: Espectro de excitação simulado para os trinta primeiros estados excitados para o derivado **(2)**.

A **tabela 3** mostra os seis primeiros estados excitados calculados para o derivado **(2)** com suas respectivas forças de oscilador e comprimentos de onda.

Tabela 3. Transições envolvidas nos seis primeiros estados excitados com suas respectivas participações, comprimento de onda e força de oscilador.

Estado Excitado 1	Coefficiente de função de onda	λ / nm	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	0,70221	743,99	1,0695
Estado Excitado 2			
HOMO→LUMO+1	0,68906	646,13	0,1723
Estado Excitado 3			
HOMO-3→LUMO	-0,11857	598,49	0,3096
HOMO→LUMO+2	0,68310		
Estado Excitado 4			
HOMO→LUMO+3	0,69001	593,29	0,1151
Estado Excitado 5			
HOMO-3→LUMO	-0,29721	548,07	0,0090
HOMO-3→LUMO+3	0,12142		
HOMO-1→LUMO	0,60261		
HOMO-1→LUMO+3	-0,16358		
Estado Excitado 6			
HOMO-2→LUMO	0,68415	535,25	0,0010
HOMO-2→LUMO+3	-0,13038		

Através de um cálculo “single-point” de energia foi possível fazer o mapeamento da densidade de cargas sobre toda estrutura. E, apesar de superficial, esse dado revela que a densidade de carga negativa se concentra nas duas extremidades que contêm os grupos nitro, como era de se esperar, já que, é sabido, esse substituinte possui forte característica aceptora de elétrons.

Os grupos n-butóxi possuem uma densidade de carga intermediária em relação ao mapeamento, pois o Zinco, como reportado para o composto **(1)**, é o elemento mais eletropositivo presente na molécula. No entanto, isso não exclui tais grupos como os responsáveis por doar elétrons no processo de deslocalização. Mas uma análise dos orbitais envolvidos (HOMO e LUMO) na transição S_0 - S_1 revela que não há co-participação dos grupos n-butóxi (**figura 13**), evidenciando que esses substituintes possuem função meramente estrutural (aumentando o tamanho da molécula), sem grande propósito para o processo de TIC.

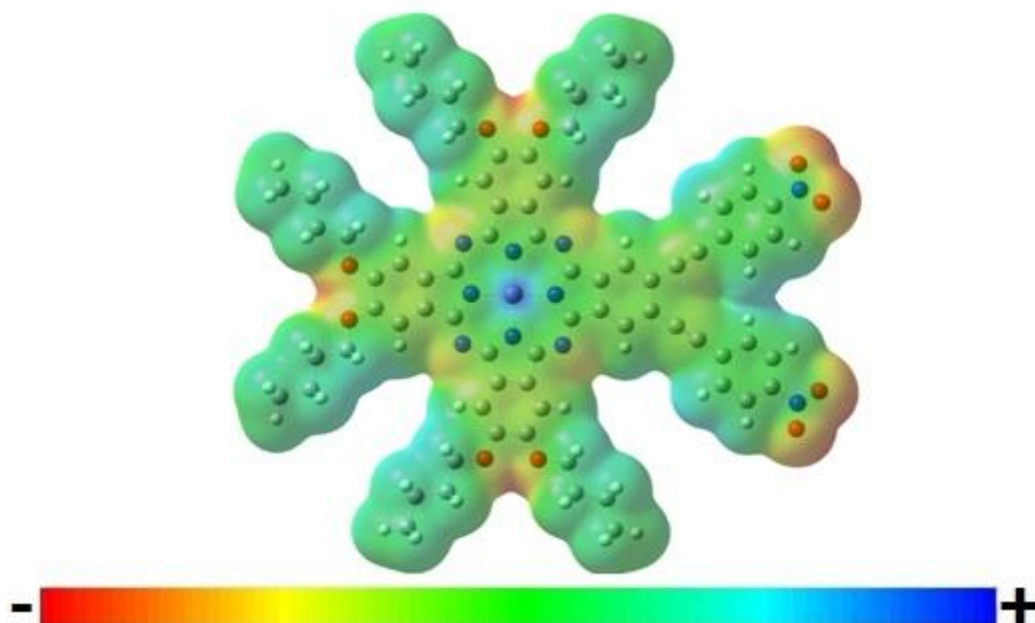


Figura 12: Mapa de potencial eletrostático traçado sobre a superfície de densidade eletrônica para o composto **(2)**.

O mapeamento revela que a maior densidade de cargas se concentra sobre os grupos nitrofenil-etinil, sendo esta a região da molécula responsável por provocar a deslocalização eletrônica. Como essa é uma estrutura não centro-simétrica, espera-se que ela possa apresentar efeitos ópticos não-lineares de segunda ordem. O elevado valor de momento de dipolo ($\mu \approx 17$ Debye) observado para esse derivado no estado fundamental sugere uma possibilidade de fácil deslocalização eletrônica a ser provocada por um campo elétrico de alta intensidade.

O cálculo de energia dos primeiros estados excitados revelou que só há participação dos orbitais HOMO e LUMO na primeira transição eletrônica. De fato, os orbitais de fronteira obtidos mostram que a transição HOMO-LUMO envolve uma deslocalização eletrônica no macrociclo para o grupo aceptor, uma característica importante de moléculas para aplicação em ONL.

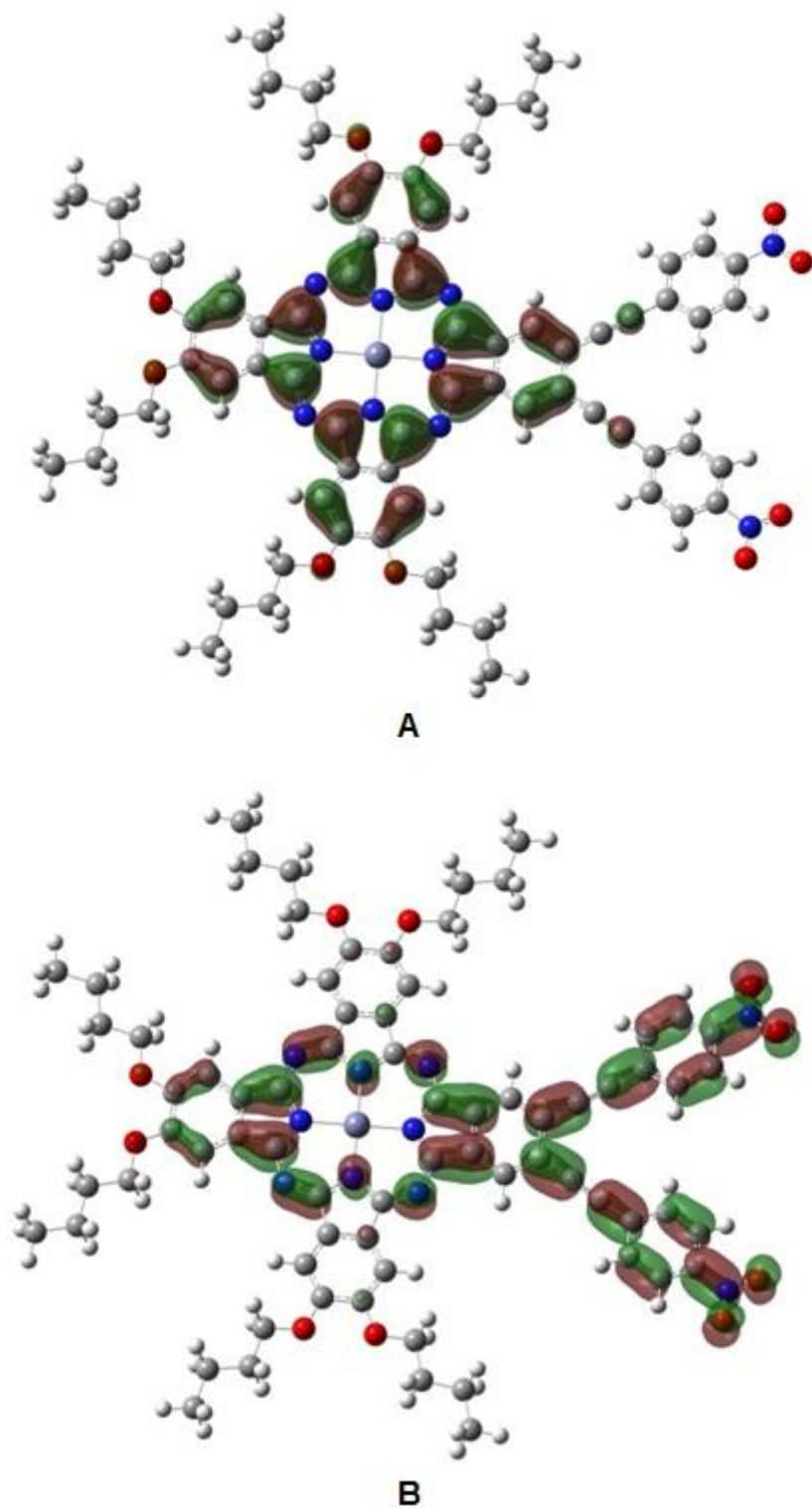


Figura 13: Orbitais de fronteira calculados para o composto **(2)** a partir de otimização por DFT com cálculo SCRF (método IEFPCM), considerando clorofórmio como solvente: **A** – HOMO; **B** – LUMO.

O cálculo de energia dos primeiros estados excitados do derivado **(2)** também mostrou que a primeira transição eletrônica ocorre no comprimento de onda $\lambda = 743,99$ nm e tem uma força de oscilador $f = 1,069$ (**Tabela 3** e **Figura**

11). Essas evidências, juntamente com a análise dos orbitais, sugerem ser esta uma transição do tipo π - π^* , o que é compatível com o reportado em trabalhos anteriores para moléculas com características ONL, além disso, o mesmo foi observado para o composto (1).

Para fortalecer as evidências de aplicações fotônicas para tal composto, empregou-se uma metodologia de cálculo da polarizabilidade e da primeira hiperpolarizabilidade que envolve uma seqüência de cálculos descritos na **Seção 3.4**. Os dados obtidos teoricamente foram comparados aos obtidos por Maya e colaboradores experimentalmente.

O valor experimental de primeira hiperpolarizabilidade, obtido por Maya et. al. através da técnica espalhamento Hyper-Rayleigh (ou Hyper-Rayleigh Scattering, HRS), é $\beta_{\text{HRS}} = 573 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{ues}^{-1}$ com um laser de intensidade 1064nm.

Através da metodologia citada foi possível simular os valores médios de polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade, sendo os resultados encontrados para o derivado (2),

$$\langle \beta_{\text{tot}} \rangle = 1063 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{ues}^{-1}$$

$$\langle \alpha \rangle = 1181 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Por não considerar a dispersão óptica entende-se que a metodologia empregada para o cálculo das propriedades ONL é satisfatória, e sobretudo, considerando que tanto as quantidades calculadas como as medidas são expectativas de um valor médio real. Além disso, no procedimento de simulação da solvatação empregado não é capaz de descrever interações específicas entre soluto e solvente, que são de grande importância para os processos de transferência de carga. Portanto, quando se adiciona moléculas discretas de solvente próximas a regiões específicas da estrutura de análise, o cálculo fornece um resultado para $\langle \beta_{\text{tot}} \rangle$ mais convergente com o valor médio estimado experimentalmente do que o fornecido em cálculo envolvendo apenas a molécula-problema.

4.3. 3-(α -sulfonila- β -amônio ftalocianina de zinco)

A terceira e última estrutura que é objeto de estudo deste trabalho, possui singularidades em relação às outras anteriormente propostas. A primeira particularidade se encontra na natureza dos substituintes do macrociclo, tal estrutura conta com ligantes carregados positiva e negativamente, o intuito dessa proposta foi para avaliar se as cargas presentes na molécula tornariam as propriedades ONL de interesse maiores. Outro fato que torna a estrutura do composto **(3)** diferente das outras é o número de substituintes que foram inseridos no macrociclo, possuindo apenas dois.

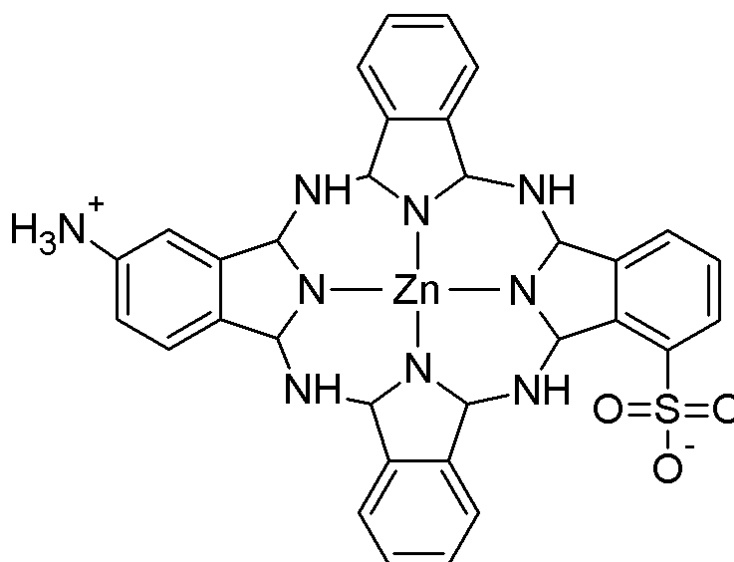


Figura 14: Representação esquemática da estrutura do composto α -sulfonila- β -amônio-ftalocianina de zinco **(3)**.

Apesar de possuir átomo de enxofre na estrutura do derivado **(3)**, o cálculo de otimização envolveu os mesmos conjuntos de bases empregados para os outros dois compostos, já que o intuito do trabalho é fazer uma comparação entre os três derivados. A geometria obtida para o estado fundamental mostra a mesma planaridade observada, para os compostos **(1)** e **(2)**, no macrociclo, evidenciando que os substituintes adicionados não distorcem, significativamente, os ângulos de ligação entre os carbonos e nitrogênios do macrociclo da ftalocianina de zinco, o que provavelmente é garantido pelas ligações coordenadas com o Zinco. Como possui apenas dois substituintes, o impedimento estérico estrutural é muito pequeno, e por isso, tal planaridade ficou ainda mais preservada.

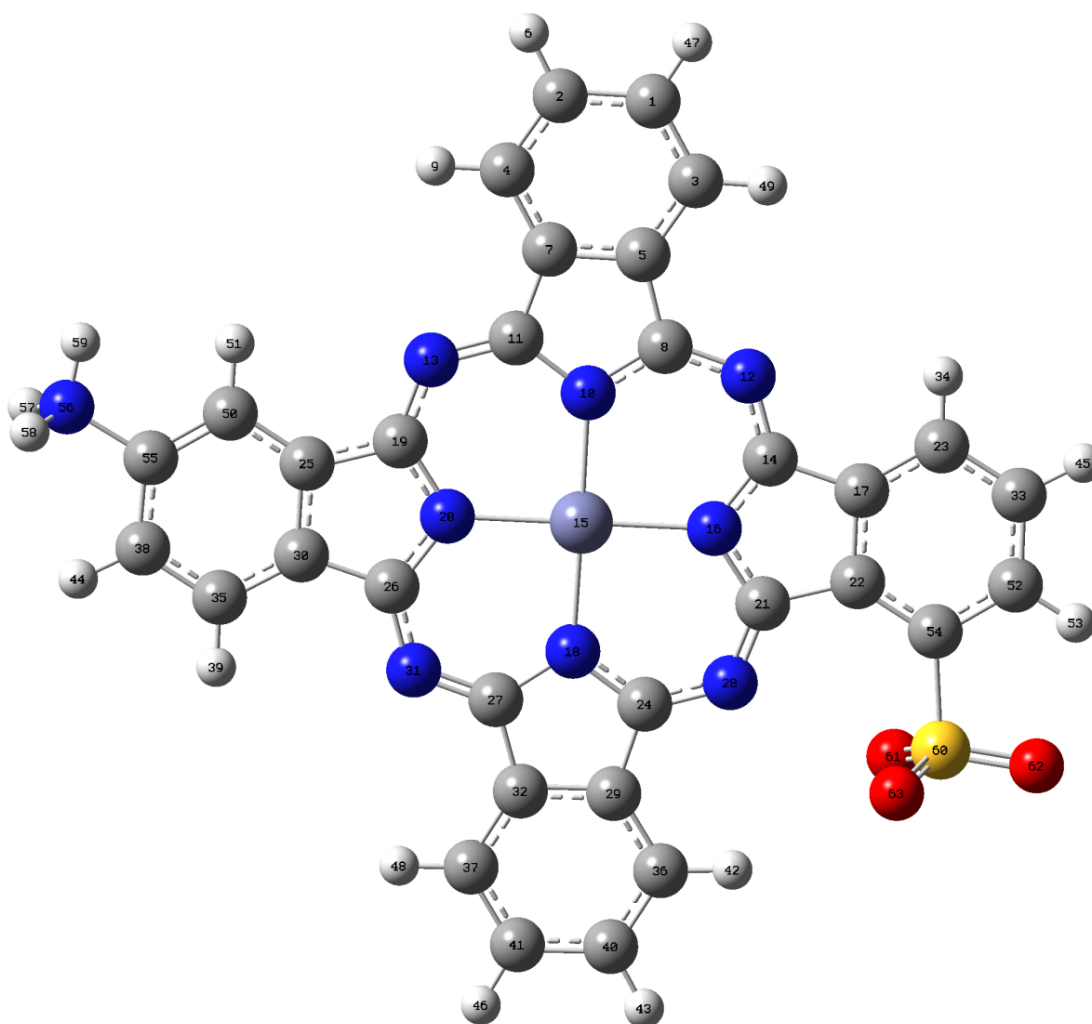


Figura 15: Estrutura de mínima energia obtida, através de otimização por DFT, para o composto **(3)**.

A três estruturas propostas satisfazem os requisitos de assimetria e deslocalização eletrônica, importantes para favorecer a transferência intramolecular de carga (TIC), resultando em propriedades ONL. Talvez a principal característica nestes compósitos seja sua elevada capacidade de deslocalização de elétrons, que é garantida pelo macrociclo da ftalocianina. De fato, todas as estruturas apresentaram valores de momento de dipolo compatíveis com os de moléculas para aplicações fotônicas.

Através de um cálculo “single point” de energia para o derivado **(3)** foi possível obter as superfícies dos orbitais de fronteira que estão envolvidos nas principais transições eletrônicas da molécula.

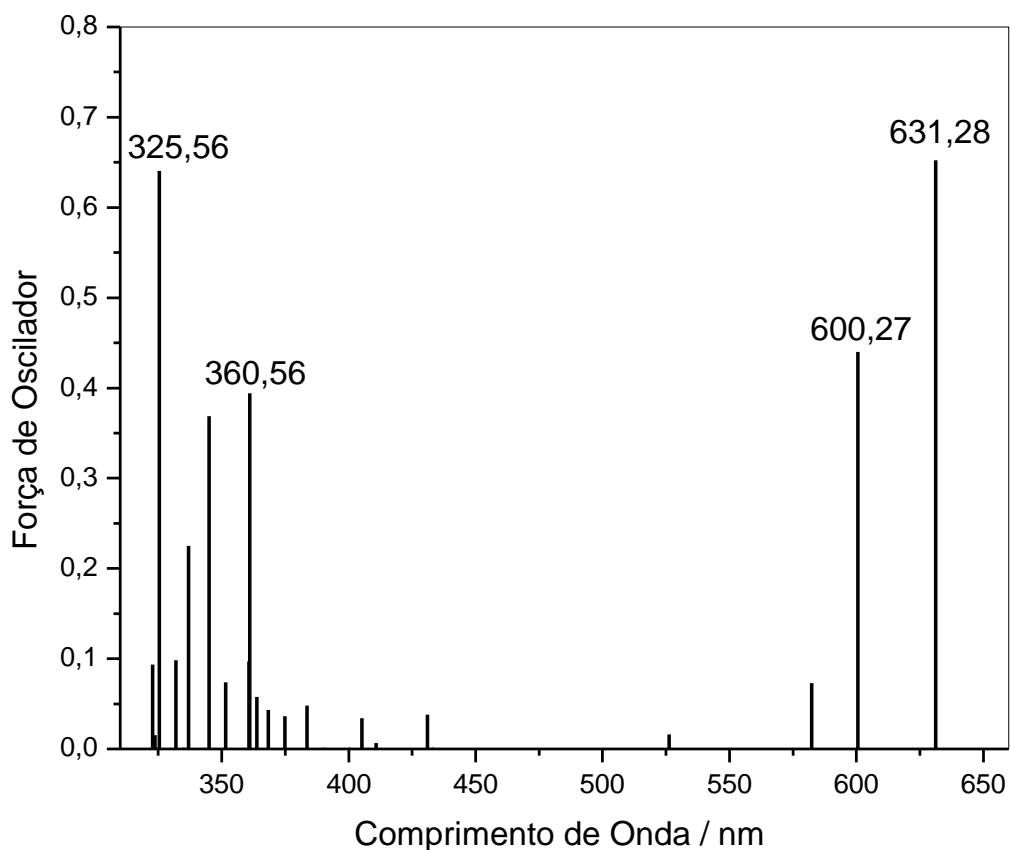


Figura 16: Espectro de excitação simulado para os trinta primeiros estados excitados para o derivado **(3)**.

No cálculo dos trinta primeiros estados excitados deste derivado é possível observar a ocorrência das duas bandas características de ftalocianinas, evidenciando que, mesmo contendo cargas, este derivado é bem descrito pela metodologia empregada no cálculo. O derivado **(3)** apresenta o menor comprimento de onda para a ocorrência da primeira transição eletrônica, provavelmente isso esteja relacionado ao seu menor número de átomos periféricos em relação aos outros dois derivados, o que diminui seu poder ressonante e afeta diretamente nas energias de excitação da molécula. No entanto, isso não representa um problema, já que a maioria das fontes de luz laser possui comprimento de onda em torno de 1064 nm. O cálculo de energia dos estados excitados também revelou que a primeira transição ($\lambda=631$ nm) é a junção de duas transições envolvendo quatro orbitais moleculares, **Figura 17**.

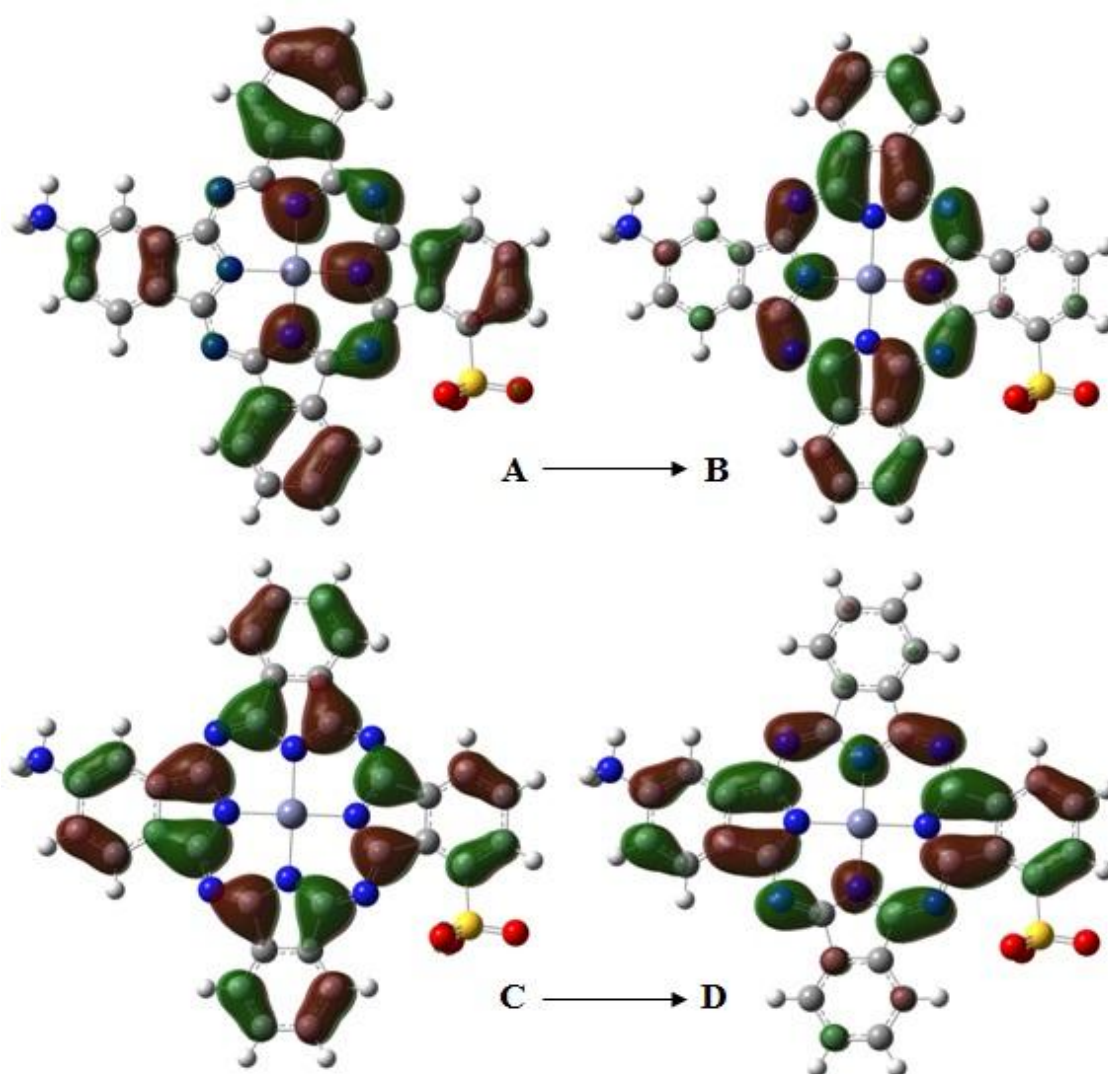


Figura 17: Orbitais de fronteira calculados para o composto (3) a partir de otimização por DFT com cálculo SCRF (método IEFPCM), considerando clorofórmio como solvente: **A** – HOMO-7; **B** – LUMO+1; **C** – HOMO; **D** – LUMO.

A geometria otimizada para o estado S_1 sugere que o processo de TIC é favorecido pelo encurtamento de várias ligações em relação ao estado fundamental.

Tabela 4. Distâncias interatômicas (Å) relativas ao composto **(3)** solvatado em clorofórmio (IEFPCM) nos estados S_0 e S_1 .

Ligação	S_0	S_1	$\Delta\%^*$ (S_1, S_0)
C(54)S(60)	1,8427	1,8187	-1,32
O(60)S(61)	1,4672	1,4465	-1,43
O(60)S(62)	1,4713	1,4500	-1,47
O(60)S(63)	1,4672	1,4465	-1,43
C(29)N(54)	1,4377	1,4291	-0,60
C(55)N(56)	1,4951	1,4802	-1,01
H(57)N(56)	1,0278	1,0114	-1,62
H(58)N(56)	1,0278	1,0114	-1,62
H(59)N(56)	1,0256	1,0094	-1,60
C(10)Zn(15)	2,0140	1,9909	-1,16
C(16)Zn(15)	2,0092	1,9946	-0,73
C(18)Zn(15)	2,0067	1,9932	-0,68
C(20)Zn(15)	2,0253	2,0081	-0,86

* $\Delta\%$ (Diferença nos tamanhos de ligação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado).

A maior distorção estrutural observada no primeiro estado excitado foi provocada no grupo sulfonila, onde se pode notar encurtamento nos tamanhos de ligação acima de 1,3% em relação ao estado S_0 . De fato, este é o grupo responsável por receber elétrons no processo de TIC, e seu encurtamento favorece tal processo, pois as distâncias entre os átomos envolvidos são menores em relação ao estado fundamental. A **tabela 4** mostra, também, que todas as principais ligações que estão envolvidas na deslocalização eletrônica sofrem encurtamento, o que sugere que a TIC é favorecida em moléculas deste arquétipo.

Para o derivado **(3)** também foram estimados valores coerentes de propriedades ONL. No entanto, os valores que foram calculados para esse composto são menores em relação aos outros derivados, o que é factível, já que esta é a estrutura menos volumosa dentre as três apresentadas nessa dissertação.

Os componentes do tensor hiperpolarizabilidade (β_{xxx} , β_{yyy} , β_{zzz} , etc.) são menores para estruturas com capacidade “push-pull” reduzida, resultando em valor de β_{total} calculado também menor.

$$\langle \beta_{tot} \rangle = 290,26 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{ues}^{-1}$$

$$\langle \alpha \rangle = 270,47 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

4.4. Considerações finais

A seguir é mostrada uma tabela com dados comparativos entre os três derivados propostos neste estudo. Na **Tabela 5** é possível perceber que apesar de serem semelhantes estruturalmente, os três derivados possuem propriedades eletrônicas e ONL bem diferentes, o que pode ser facilmente explicado pela natureza intrínseca de cada um dos substituintes adicionados nos pontos periféricos do anel macrocíclico da ftalocianina de zinco.

Tabela 5. Dados comparativos entre os três derivados em estudo.

	(1)	(2)	(3)
$\mu(S_0)$ (Debye)	9,844	17,32	46,20
$\mu(S_1)$ (Debye)	10,151	18,43	48,56
$\lambda_{m\acute{a}x}(f)$ (nm)	671,5 (0,6553)	743,99(1,0695)	631,28 (0,6525)
$\langle \alpha \rangle$ (10^{-24} cm^3)	407,26	1181	270,47
$\langle \beta \rangle$ ($10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$)	434,12	1063	290,26

O derivado **(3)** apresenta o maior momento de dipolo, no entanto, o valor de primeira hiperpolarizabilidade é o menor dentre as três estruturas, isso provavelmente está relacionado aos substituintes carregados positiva e negativamente que foram inseridos nas extremidades do macrociclo, criando uma grande ponte polarizada ao longo da molécula, valores de β dessa

magnitude já foram estimados para moléculas similares (MACHADO, 2008), comprovando que a metodologia empregada no cálculo é capaz de descrever com satisfação propriedades ONL de moléculas dessa classe.

Para o derivado **(2)**, a primeira transição eletrônica ocorre em um comprimento de onda maior em relação aos outros compostos. Sabe-se que, quanto maior for a deslocalização de elétrons em um sistema π conjugado, menor será a energia requerida para excitar a molécula. No presente caso, ocorre algo similar: o grupo fenil-etinil presente no composto **(2)** proporciona uma melhor deslocalização de elétrons na estrutura da ftalocianina do que os grupos periféricos adicionados aos derivados **(1)** e **(3)**, ou seja, tende-se a ter maiores $\lambda_{\text{máx}}$ à medida que o substituinte favorece a deslocalização dos elétrons π na molécula. Por conter uma maior ponte de conjugação eletrônica, o derivado **(2)** é mais facilmente excitado que os outros e, o significativo valor de força de oscilador para a primeira transição corrobora essa informação.

5. CONCLUSÃO

O estudo teórico realizado para os três derivados da Ftalocianina de Zinco propostos por “Design Molecular” foi capaz de caracterizar propriedades relevantes de óptica não-linear em função dos substituintes no macrociclo da ftalocianina.

Os três derivados sofrem a primeira transição eletrônica em uma região entre 600 e 800 nm, favorável para aplicações fotônicas, sendo essa transição de caráter π - π^* com elevados valores de força de oscilador estimados para cada estrutura. A primeira transição do derivado **(2)** é a mais deslocada para o vermelho em relação aos outros dois derivados, devido a uma participação mais efetiva dos grupos fenil-etinil na conjugação eletrônica da molécula. Também se denota que, para a transição S_0 - S_1 os orbitais com maior participação são o HOMO e o LUMO, sendo que essa transição envolve uma deslocalização eletrônica do lado doador para a extremidade aceptora das moléculas.

Dentro da caracterização espectroscópica, os espectros de excitação estimados com TD-DFT mostram boa concordância com espectros típicos de ftalocianina, apresentando as duas bandas características (Banda B e Banda Q) dessa classe de compostos.

A otimização da geometria dos estados S_1 de cada uma dos derivados forneceu valores de momentos de dipolo maiores em relação ao estado S_0 , o que é uma premissa para moléculas candidatas à aplicação em ONL. O derivado **(2)** foi o que apresentou a maior diferença entre os momentos de dipolo estimados para o estado fundamental e o primeiro estado excitado. Além disso, foram estimados elevados valores para os parâmetros ONL dos derivados propostos neste estudo, corroborando a informação que estruturas “push-pull” possuem boa aplicabilidade dentro desse campo da ciência. Comparativamente, o derivado **(3)** apresenta os menores valores de α e β , o que provavelmente está relacionado a pouca deslocalização eletrônica que é provocada no macrociclo pelos substituintes da ftalocianina neste derivado.

6. TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, serão refinados os resultados referentes aos cálculos das propriedades ONL para os três derivados em estudo, bem como a realização de uma série de cálculos de otimização do estado fundamental e do estado S_1 com diferentes conjuntos de bases e funcionais híbridos para uma discussão mais rica e comparações pertinentes. Além disso, é pertinente que seja feito um estudo teórico dos efeitos solvatocrômicos sobre essas propriedades, envolvendo solventes próticos e apróticos para os três derivados em estudo, a fim de avaliar seu comportamento em diferentes meios. Espera-se também, que em um possível trabalho de doutorado possa se contar com esses derivados para que possam ser feitas medidas experimentais e, com isso, validar as metodologias aplicadas.

7. BIBLIOGRAFIA

DEWAR, J.J.S., HOLDER, A.J., Dennington II, R. D., LIOTARD, D. A., TRUHLAR, D. G., KEITH, T. A., MILLAM, J. M., DAVID HARRIS, C.; AMPAC 9.2 with Graphical User Interface. Semichem, Inc., Shawnee, KS, USA, 2009.

BECKE A. D. Density-Functional Thermochemistry .3. The Role of Exact Exchange. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.

BENKOVA Z., CERNUSAK I. e ZAHRADNIK P. Theoretical study of static electric properties of benzothiazole containing push-pull systems as potential candidates for NLO materials. **Structural Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 287-300, 2006.

BONNETT R. Photosensitizers of the Porphyrin and Phthalocyanine Series for Photodynamic Therapy. **Chemical Society Reviews**, v. 24, n. 1, p. 19-33, 1995.

BOUVET M. ; The Porphyrin Handbook. Boston. 2003

BOYD R. W.; Nonlinear Optics. New York: Academic Press. 2003

BUTCHER PAUL N. e COTTER DAVID The Elements of Nonlinear Optics. New York. 1990

CASTET F., MANCOIS F., RODRIGUEZ V., POZZO J. L. e CHAMPAGNE B. Theoretical design of molecular photo- and acido-triggered non-linear optical switches. **Chemical Physics Letters**, v. 427, n. 1-3, p. 153-158, 2006.

CHENG L. T., TAM W., MARDER S. R., STIEGMAN A. E., RIKKEN G. e SPANGLER C. W. Experimental Investigations of Organic Molecular Nonlinear Optical Polarizabilities .2. A Study of Conjugation Dependences. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 26, p. 10643-10652, 1991.

CRAMER C. J.; Essentials of Computational Chemistry Theories and Models Chichester: John Wiley & Sons. 2004

DEWAR M. J. S., ZOEBISCH E. G., HEALY E. F. e STEWART J. J. P. The Development and Use of Quantum-Mechanical Molecular-Models .76. Am1 - a New General-Purpose Quantum-Mechanical Molecular-Model. **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, n. 13, p. 3902-3909, 1985.

DIRAC P. A. M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 26, n. 03, p. 376385, 1930.

DOLNEY D. M., HAWKINS G. D., WINGET P., LIOTARD D. A., CRAMER C. J. e TRUHLAR D. G. Universal solvation model based on conductor-like screening model. **Journal of Computational Chemistry**, v. 21, n. 5, p. 340-366, 2000.

DURMUS M., YESILOT S. e AHSEN V. Separation and mesogenic properties of tetraalkoxy-substituted phthalocyanine isomers. **New Journal of Chemistry**, v. 30, n. 5, p. 675-678, 2006.

FERMI E. **Rendiconti Accademia dei Lincei**, v. 6, n. p. 602, 1927.

FLOM S.R. , Ed. The Porphyrin Handbook. Boston, v.19, p.10ed. 2003.

FORESMAN J. B., KEITH T. A., WIBERG K. B., SNOONIAN J. e FRISCH M. J. Solvent effects .5. Influence of cavity shape, truncation of electrostatics, and electron correlation ab initio reaction field calculations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 40, p. 16098-16104, 1996.

FRANKEN P. A., WEINREICH G., PETERS C. W. e HILL A. E. Generation of Optical Harmonics. **Physical Review Letters**, v. 7, n. 4, p. 118-&, 1961.

GILBERT A.; e BAGGOT J; Essentials of Molecular Photochemistry. Oxford: Blackwell Scientific Publications. 1991

GULDI D. M., GOULOUMIS A., VAZQUEZ P. e TORRES T. Charge-transfer states in strongly coupled phthalocyanine fullerene ensembles. **Chemical Communications**, v. n. 18, p. 2056-2057, 2002.

HARRIS D. C.; e BERTOLUCCI M. D. In: (Ed.). Symmetry and Spectroscopy- An Introduction to Vibrational and Eletronic Spectroscopy. New York: Dover, 1989

HOHENBERG P. e KOHN W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review B**, v. 136, n. 3B, p. B864-&, 1964.

J. SIMON e P. BASSOUL; Design of Molecular Materials, Supramolecular Engineering. West Sussex: JohnWiley Sons 2000

KANIS D. R., RATNER M. A. e MARKS T. J. Design and Construction of Molecular Assemblies with Large 2nd-Order Optical Nonlinearities - Quantum-Chemical Aspects. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 1, p. 195-242, 1994.

KLAMT A. Conductor-Like Screening Model for Real Solvents - a New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 7, p. 2224-2235, 1995.

KLAMT A.. Calculation of UV/Vis spectra in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 9, p. 3349-3353, 1996.

KLAMT A. e SCHUURMANN G. Cosmo - a New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and

Its Gradient. **Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2**, v. n. 5, p. 799-805, 1993.

KLEINMAN D. A. Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media. **Physical Review**, v. 126, n. 6, p. 1977–1979, 1962.

KOCH W. e HOLTHAUSEN M. C.; A Chemist's Guide to Density Functional Theory: Willey-VHC. 2001

KOHN W. e SHAM L. J. Quantum Density Oscillations in an Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 137, n. 6A, p. 1697-&, 1965a.

KOHN W. e SHAM L. J.. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. 1133-&, 1965b.

KRYACHKO E. S. e LUDENA E. V.;Energy density functional theory of many-electron systems. Dordrecht Kluwer Academic Publishers. 1990

LAKOWICZ J. R.;Principles of Fluorescence Spectroscopy, Kluwer Academic/Plenum Publishers. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 1999

LEE C. T., YANG W. T. e PARR R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.

LEVINE I. N.; Quantum Chemistry. New Jersey: Prentice-Hall International Inc. 1991

LEVY M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbital and solution of the v -representability problem. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 76, n. 12, p. 6062, 1979.

LEZNOFF C. C. ; e LEVER A. B. P.; Phthalocyanines – Properties and Applications. New York, v.01. 1993

LIEB E. H. Density Functionals for Coulomb-Systems. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 24, n. 3, p. 243-277, 1983.

M. J. FRISCH G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, , M. A. ROBB J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUCCI, , G. A. PETERSSON H. NAKATSUJI, M. CARICATO, X. LI, H. P. HRATCHIAN, , A. F. IZMAYLOV J. BLOINO, G. ZHENG, J. L. SONNENBERG, M. HADA, , M. EHARA K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, , Y. HONDA O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, J. A. MONTGOMERY, JR., , J. E. PERALTA F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, , K. N. KUDIN V. N. STAROVEROV, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, , K. RAGHAVACHARI A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, , M. COSSI N. REGA, J. M. MILLAM, M. KLENE, J. E. KNOX, J. B. CROSS, , V.

BAKKEN C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERTS, R. E. STRATMANN, , O. YAZYEV A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, , R. L. MARTIN K. MOROKUMA, V. G. ZAKRZEWSKI, G. A. VOTH, , P. SALVADOR J. J. DANNENBERG, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, , O. FARKAS J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, J. CIOSLOWSKI, e FOX AND D. J. Gaussian 09, Revision B.01. 2009.

MACHADO A. E. H., BARBOSA NETO N. M., UENO L. T., DE PAULA L. F., ARAÚJO D. M. S., OLIVEIRA G. S., GOMES W. R., PAULA R., FRANZEN P. L., ZILIO S. C., OIVEIRA-CAMPOS A. M. F., FONSECA A. M., RODRIGUES, LIGIA M., NKEONYE P. O. e HRDINA R. J. Study of the spectroscopic properties and first hyperpolarizabilities of disperse azo dyes derived from 2-amino-5-nitrothiazole. **Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry**, v. 199, n. p. 11, 2008.

MAIMAN T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. **Nature**, v. 187, n. 4736, p. 493-494, 1960.

MAYA E. M., GARCIA-FRUTOS E. M., VAZQUEZ P., TORRES T., MARTIN G., ROJO G., AGULLO-LOPEZ F., GONZALEZ-JONTE R. H., FERRO V. R., DE LA VEGA J. M. G., LEDOUX I. e ZYSS J. Novel push-pull phthalocyanines as targets for second-order nonlinear applications. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 107, n. 12, p. 2110-2117, 2003.

MCKEOWN N. B. Out of the blue. **Chemistry & Industry**, v. n. 3, p. 92-98, 1999.

MORGON N. H. e COUTINHO K. (Eds.); Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007

NEUGEBAUER H., LOI M. A., DENK P., HOPPE H., WINDER C., MEISSNER D., BRABEC C., SARICIFTCI N. S., GOULOUMIS A., VAZQUEZ P. e TORRES T. Long-lived photoinduced charge separation for solar cell applications in phthalocyanine-fulleropyrrolidine dyad thin films. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 700-704, 2003.

ONSAGER L. Electric moments of molecules in liquids. **Journal of American Chemical Society** v. 58, n. 8, p. 1486–1493, 1936.

OUDAR J. L. e CHEMLA D. S. Hyperpolarizabilities of Nitroanilines and Their Relations to Excited-State Dipole-Moment. **Journal of Chemical Physics**, v. 66, n. 6, p. 2664-2668, 1977.

PAUL N. BUTCHER e COTTER DAVID; The Elements of Nonlinear Optics. New York. 1990

PEREIRA A. C., SANTOS A.S.; e KUBOTA L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, 2002.

PEREIRA MÁRIO RUI DA CUNHA; Fotofísica de Porfirinas e Ftalocianinas em matrizes de TiO₂ preparadas pelo método Sol-Gel. Departamento de Física, Universidade do Minho, Braga, 2005.

PÉREZ-MORENO J.; Theoretical and Experimental Characterization of the first Hyperpolarizability. Washington State University, Pullman, Washington, USA, 2007.

PHILLIPS D. The Photochemistry of Sensitizers for Photodynamic Therapy. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 1, p. 117-126, 1995.

PRASAD P. R. e WILLIAMS D. J.; Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers. New York: Wiley-Interscience. 1991

RAPOSO M. M. M., SOUSA A. M. R. C., FONSECA A. M. C. e KIRSCH G. Thienylpyrrole azo dyes: synthesis, solvatochromic and electrochemical properties. **Tetrahedron**, v. 61, n. 34, p. 8249-8256, 2005.

RAY P. C. The effects of pi-conjugation on first hyperpolarizabilities of charged NLO chromophores. **Chemical Physics Letters**, v. 394, n. 4-6, p. 354-360, 2004.

ROHATGI-MUKHERJEE K. K. In: (Ed.). Fundamentals of Photochemistry. New Delhi: Wiley Eastern Limited, 1992

SANTOS H. F. e ROCHA W. R. Fundamentos da Modelagem Molecular. n. de de 2000.

SHAM L. J. e KOHN W. 1-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas. **Physical Review**, v. 145, n. 2, p. 561-&, 1966.

SHEN Y. R.; Principles of Nonlinear Optics. Berkeley: Wiley-Interscience. 1984

SLATER J. C. Wave Functions in a Periodic Potential. **Physical Review A**, v. 51, n. 10, p. 846–851, 1937.

SLATER J. C.. A Simplification of the Hartree-Fock Method. **Physical Review**, v. 81, n. 3, p. 385-390, 1951.

TAPIA O. e GOSCINSKI O. Self-Consistent Reaction Field-Theory of Solvent Effects. **Molecular Physics**, v. 29, n. 6, p. 1653-1661, 1975.

TEDESCO A. C., ROTTA J. C. G. e LUNARDI C. N. Synthesis, photophysical and photochemical aspects of phthalocyanines for photodynamic therapy. **Current Organic Chemistry**, v. 7, n. 2, p. 187-196, 2003.

THOMAS L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 05, p. 542-548 1927.

TOMASI J., MENNUCCI B. e CAMMI R. Quantum mechanical continuum solvation models. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 8, p. 2999-3093, 2005.

TORRES T., DE LA TORRE G. e CLAESSENS C. G. Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology. **Chemical Communications**, v. n. 20, p. 2000-2015, 2007.

TURRO N. J. ; Modern Molecular Photochemistry. New York: University Science Books. 1991

VAN LIER J. E. e ALI H. Metal complexes as photo- and radiosensitizers. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 9, p. 2379-2450, 1999.