

Cálculo de Propriedades Ópticas Não-Lineares de Derivados do Tipo-Benzeno Substituído Utilizando Funções de Base Ajustadas.

Diego Paschoal¹ (PG)*, Geórgia M. A. Junqueira¹ (PQ), Marcello F. Costa (PQ)², Hélio F. Dos Santos (PQ)¹. *diego_paschoal@yahoo.com.br

¹NEQC: Núcleo de Estudos em Química Computacional, Departamento de Química – ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora.

²Departamento de Física – Universidade Estadual de Londrina.

Palavras Chave: funções de base, hiperpolarizabilidades, ab initio.

Introdução

A investigação de materias moleculares que possuem propriedades ópticas não-lineares (ONL) tem sido alvo de intensivos estudos visando potenciais aplicações tecnológicas, tal como na indústria de telecomunicações e no desenvolvimento de fibras ópticas. No entanto, a determinação experimental de propriedades elétricas é uma tarefa difícil. Assim, métodos teóricos rigorosos baseados na mecânica quântica têm sido usados como uma alternativa para superar esta desvantagem e auxiliar os experimentais na busca de novos materiais ópticos não-lineares. O cálculo dessas propriedades elétricas, contudo, é fortemente dependente do método teórico; portanto, métodos altamente correlacionados com bases estendidas usualmente dão resultados satisfatórios. Uma alternativa é desenvolver um conjunto de funções de base de forma a se obter uma precisão desejada com um custo computacional viável. Neste trabalho calculamos propriedades ONL de alguns derivados do tipo-benzeno substituído utilizando conjuntos de funções de base ajustados.

Resultados e Discussão

Os seguintes conjuntos de funções de base ajustados foram utilizados: (7s2p1d)→[3s2p1d] para H, (9s5p2d)→[5s3p2d] para C, (9s5p2d)→[6s3p2d] para O e (9s5p1d)→[5s3p1d] para N. Estas funções foram ajustadas para reproduzir propriedades elétricas de moléculas diatômicas^{1,2}. Os valores da primeira hiperpolarizabilidade média, $\langle\beta\rangle$, foram estudados nos níveis HF, MP2 e DFT (B3LYP), utilizando a aproximação CPHF/CPKS como implementada no programa GAUSSIAN 03.

A Figura 1 mostra uma relação entre o parâmetro eletrônico de Hammett e a primeira hiperpolarizabilidade para derivados do nitro-benzeno o-, m- e p-dissubstituídos. Podemos observar um bom acordo entre os valores calculados no nível MP2 e aqueles obtidos experimentalmente. O efeito global do substituinte também é corretamente descrito com sistemas push-pull apresentando maiores valores de $\langle\beta\rangle$.

Derivados do benzeno monossustituídos também foram estudados. Na Tabela 1 são

apresentados alguns valores calculados para os mesmos para o momento de dipolo e a polarizabilidade média. Pode-se observar que existe um excelente acordo entre nossos valores calculados e os valores experimentais.

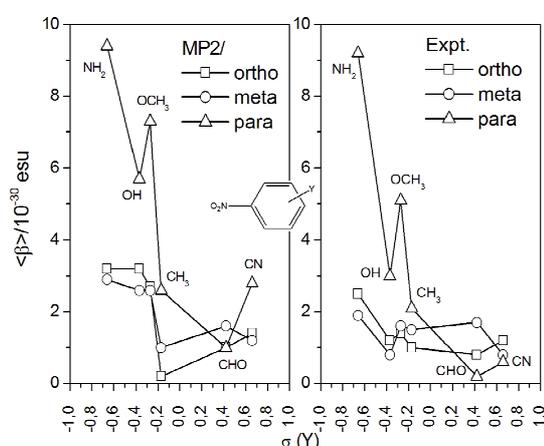


Figura 1. Primeira hiperpolarizabilidade para uma série de derivados do benzeno o-, m- e p-dissubstituídos.

Tabela 1. Momento de Dipolo (μ) e Polarizabilidade (α) para derivados do benzeno monossustituídos.

X	$\mu \times 10^{-18}$ e.s.u.			$\alpha \times 10^{-23}$ e.s.u.		
	HF	MP2	Exp.	HF	MP2	Exp.
N(CH ₃) ₂	1,9	2,2	1,6	1,5	1,6	1,7
NH ₂	1,5	1,6	1,5	1,1	1,2	1,3
NO ₂	4,9	4,1	4,0	1,2	1,3	1,4
NO	3,4	3,3	3,1	1,1	1,2	1,4

Conclusões

O presente trabalho apresenta um estudo sistemático envolvendo o ajuste de funções de base e cálculos de propriedades ONL de moléculas poliátômicas. Os resultados são satisfatórios, validando a metodologia utilizada.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG.

¹ Paschoal, D., Costa, M. F., Junqueira, G. M. A., Dos Santos, H. F., J. Mol. Structure (THEOCHEM) **2009**, 913, 200.

² Paschoal, D., Costa, M. F., Junqueira, G. M. A., Dos Santos, H. F., J. Comp. M. Science and Engineering **2010** (in press).