

Estimativa da primeira hiperpolarizabilidade de um derivado “push-pull” da ftalocianina de zinco

Diesley M. da S. Araújo¹ (PG), Weverson R. Gomes¹ (PG), Antonio E. H. Machado¹ (PQ)

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química/Laboratório de Fotoquímica. Avenida João Naves de Ávila, 2121; 38408-100. Uberlândia, MG – Brasil, e-mail: diesleymartins@yahoo.com.br

Palavras Chave: ftalocianina de zinco, primeira hiperpolarizabilidade, mecânica quântica, DFT.

Introdução

A Engenharia Molecular de novos materiais orgânicos para óptica não-linear (ONL) representa um tema relevante e em expansão que está atingindo a maturidade devido à sua potencial aplicação para o desenvolvimento de dispositivos para comunicação óptica e tecnologias de computação^{1,2}. O interesse nas ftalocianinas metálicas se insere neste foco. Neste trabalho, reportamos a estimativa teórica da primeira hiperpolarizabilidade de um derivado de ftalocianina de zinco “push-pull” não simetricamente substituído.

Resultados e Discussão

A estrutura de mínima energia do composto β -(n-butóxi)-dinitrofenil-etinil ftalocianina de zinco foi obtida por otimização empregando método da Teoria do Funcional de Densidade (DFT).

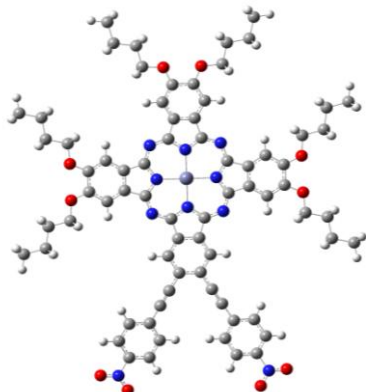


Figura 1. Estrutura do mínimo de energia.

No cálculo DFT, foi empregado o funcional híbrido B3LYP com a palavra-chave GEN, no programa GAUSSIAN09. O átomo de Zinco foi descrito pelo conjunto de bases atômicas lan12dz com pseudo potencial, e os demais elementos pelo conjunto de bases atômicas 6-31G(d,p).

Os resultados encontrados foram comparados com os obtidos experimentalmente por Maya e colaboradores.

O cálculo de energia dos primeiros estados excitados revelou que há forte 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.

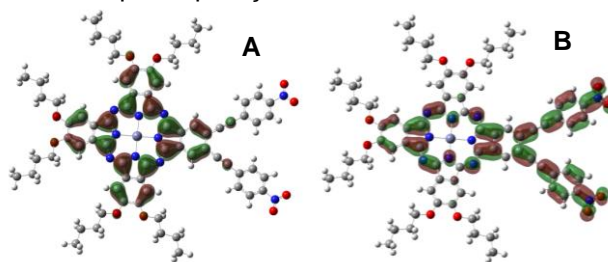


Figura 2. Orbitais de fronteira obtidos para o derivado em estudo: A – HOMO; B – LUMO.

O valor experimental da primeira hiperpolarizabilidade em clorofórmio, obtido por Maya et. al.¹ através da técnica de espalhamento Hyper-Rayleigh (HRS), é $\beta_{\text{HRS}} = 573 \times 10^{-30}$ esu com um laser a 1064nm.

A estimativa teórica envolve uma sequência de cálculos DFT e semi-empíricos³. Esta forneceu um valor de $\beta_{\text{t(total)}}$ expressivo e relativamente próximo do experimental, da ordem de 802×10^{-30} esu, para o composto em um contínuo dielétrico com as características do clorofórmio. Esse resultado sugere a possibilidade de aplicação desse derivado em tecnologias fotônicas, bem como comprova que a metodologia utilizada no cálculo da β é satisfatória para essa classe de compostos.

Conclusões

Os resultados mostram que, o derivado “push-pull” de ftalocianina de zinco proposto exibe características promissoras para aplicações em tecnologias fotônicas, principalmente no que se refere ao expressivo valor de primeira hiperpolarizabilidade.

Trabalhos futuros envolverão o cálculo de outras propriedades ONL e o refinamento das já obtidas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à Fundação CAPES e à FAPEMIG.

¹ Maya, E. M. et. al. J. Phys. Chem. A **2003**, *107*, 2110.

² Machado, A. E. H. et. al. J. Photochem. Photobiol. A **2008**, *199*, 23.

³ Machado, A.E.H. et al. Metodologia não publicada.