



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E POR MODELAGEM
MECÂNICO-QUÂNTICA, DE COMPOSTOS COM POTENCIAL
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS NÃO-LINEARES**

GUEDMILLER SOUZA DE OLIVEIRA

Uberlândia – MG
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E POR MODELAGEM
MECÂNICO-QUÂNTICA, DE COMPOSTOS COM POTENCIAL
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS NÃO-LINEARES**

Guedmiller Souza de Oliveira*

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

Co-Orientador: Prof. Dr. Newton Martins Barbosa Neto (INFIS/UFU)

* Bolsista CAPES

Uberlândia – MG
2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

O48c Oliveira, Guedmiller Souza de, 1980-
Caracterização espectroscópica e por modelagem mecânico-quântica,
de compostos com potencial aplicação em dispositivos ópticos não-linea-
res / Guedmiller Souza de Oliveira. - 2009.
126 f. : il.

Orientador: Antonio Eduardo da Hora Machado.
Co-orientador: Newton Martins Barbosa Neto

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Fotoquímica - Teses. 2. Ótica não-linear - Teses. 3. Espectroscopia
- Teses. I. Machado, Antonio Eduardo da Hora. II. Barbosa Neto, Newton
Martins. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Gra-
duação em Química. III. Título.

CDU: 544.52



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química- MESTRADO
E-mail: cpgquimica@ufu.br - Fone: 3239-4385



ALUNO(A): GUEDMILLER SOUZA DE OLIVEIRA

NÚMERO DE MATRÍCULA: 86336

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

***“Caracterização espectroscópica e por modelagem mecânico-
quântica de compostos com potencial aplicação em
dispositivos ópticos não-lineares”***

ORIENTADOR:

PROF. DR. ANTONIO EDUARDO DA HORA MACHADO

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro do Bloco 1X, no Campus Santa Mônica, no dia 3 de abril de 2009, às 9:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado
(Instituto de Química / UFU)

Prof. Dr. Leonardo Tsuyoshi Ueno
(FACIP / UFU-Pontal)

Prof. Dr. Odonório Abrahão Júnior
(Departamento de Ciências Biológicas - UFTM)

Uberlândia, 3 de abril de 2009.

Para sermos felizes nesta vida, não precisamos de muito. Precisamos apenas do suficiente para poder chegar sempre ao final do dia e termos motivos para dar uma boa e gostosa gargalhada.

(GUEDMILLER, SOUZA)

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, sem o qual não teria nem chegado perto do que cheguei;

Aos meus pais, pela educação, apoio moral e grande compreensão;

Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado pela orientação e conduta sempre impecável durante o andamento deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Newton Martins Barbosa Neto pela co-orientação e suporte nas diversas fases de desenvolvimento deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Leonardo T. Ueno, pelos ensinamentos de Química Quântica Computacional na disciplina cursada no mestrado;

À Profa. Dra. Maria Manuela M. Raposo, Centro de Química, Universidade do Minho, pela cessão dos compostos para a realização deste estudo;

Ao Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero pela cessão de parte da infraestrutura do seu Laboratório de Pesquisa;

Aos colegas Weverson Gomes, Diesley Martins, Aline Hypólito e Polyana Pereira, pelo suporte e discussões durante as medidas físicas que culminaram na produção deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Iouri Borissevitch, pelas medidas de fotólise relâmpago e atenção durante a visita ao seu laboratório de pesquisa;

Aos demais colegas do Laboratório de Fotoquímica, principalmente o Paulo Müller, pela amizade apoio moral e espírito de parceria;

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

RESUMO

No presente trabalho, os compostos 1-(3",4",5"-trimetoxifenil)-2-(2'-tienil)-5-(4"-nitrofenilazo) pirrol (composto **1**) e 5"-dicianovinil-2-piperidino-5,2':5',2" -tertiofeno (composto **2**), foram caracterizados com uma combinação de medidas espectroscópicas e cálculos mecânico quânticos, no sentido de avaliar se estes apresentam os requisitos requeridos para aplicação em tecnologias fotônicas. Ambos os compostos apresentaram valores medianos de polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade, e elevados valores de momento de dipolo, que tendem a se apresentar maiores ainda para o estado S_1 relaxado por interações com o solvente. Essas estimativas foram feitas por metodologia teórica em desenvolvimento no Laboratório de Fotoquímica (IQUFU). Tais compostos apresentam comportamento solvatocrômico compatível com substâncias que apresentam propriedades ópticas não-lineares (ONL), confirmado por estimativas teóricas. Além disso, eles satisfazem requisitos de assimetria e deslocalização eletrônica, importantes para favorecer o processo de transferência de carga intramolecular (TCI) ao longo da estrutura molecular, também possuindo valores expressivos de momento de dipolo. Tais características tendem a facilitar a orientação desses compostos sob condições de polarização do campo elétrico. Ambos os compostos também apresentam pequena diferença de energia entre o primeiro estado eletronicamente excitado e o estado fundamental, forças de oscilador consideráveis, denotando a facilidade da excitação eletrônica, e diferenças bastante expressivas para os momentos de dipolo do estado fundamental e primeiro estado eletronicamente excitado, também requisitos esperados para compostos passíveis de aplicação em fotônica. Baseados nas informações coletadas, compostos derivados foram propostos, os quais apresentam parâmetros ONL previstos bastante melhorados com relação aos seus precursores.

Palavras-chave: Óptica não-linear (ONL), 1-(3",4",5"-trimetoxifenil)-2-(2'-tienil)-5-(4"-nitrofenilazo) pirrol, 5"-dicianovinil-2-piperidino-5,2':5',2" -tertiofeno, parâmetros espectroscópicos, estados eletrônicos, estimativas teóricas, polarizabilidade, primeira hiperpolarizabilidade, momento de dipolo.

ABSTRACT

In the present work, the compounds 1-(3",4",5"-trimethoxyphenyl)-2-(2'-tienyl) -5-(4"-nitrophenylazo) pirrol (compound **1**) and 5"-dicianovinyl-5-piperidine-5,2':5':2"- tertiofene (compound **2**), were characterized using a combination of spectroscopic measurements and quantum mechanical calculation, aiming to evaluate if they present the necessary requisites for application no photonic technologies. Both compounds present acceptable polarizability and first polarizability values, and high values of dipole moment, which tend to be higher for the relaxed S_1 state, probably influenced by solvent interactions. These estimates were done using a theoretical methodology under development in *Laboratório de Fotoquímica* (IQUFU). These compounds present a solvatochromic behavior desirable for NLO ones, confirmed by theoretical estimates. Besides they possess asymmetry and electron delocalization important requisites to favor the intramolecular charge transfer (ICT) along the molecular structure, also possessing expressive values of dipole moment. These characteristics tend to facilitate the orientation of such compounds under conditions of electric field polarization. Both compounds also presents a low energy gap between the first excited electronic state and the ground state, considerable oscillator strengths, and expressive differences for the dipole moment between the first excited electronic state and the ground state, also expected requisites for compounds with potential application in photonics. Based on the collected information, compounds derived from these ones were proposed, which present increased NLO properties relative to their precursors.

Keywords: Non-linear Optics (NLO), 1-(3",4",5"-trimetoxiphyenyl)-2-(2'-tienyl) -5-(4"-nitrophenylazo) pirrol, 5"-dicianovinyl-2-piperidino-5,2':5',2" –tertiofene, spectroscopic parameters, electronic states, theoretical estimates, polarizability, first hyperpolarizability, dipole moment.

ÍNDICE

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
Capítulo 1: Introdução	01
1.1 Fotofísica de Sistemas Moleculares.....	01
1.1.1 Processos Fotofísicos.....	01
1.1.1.1 Processos Radiativos.....	02
1.1.1.2 Processos não-radiativos.....	02
1.1.2 Regras de Seleção para transições entre estados eletrônicos....	04
1.2 Absortividade Molar.....	06
1.2.1 Forças de Oscilador.....	06
1.3 Efeitos do solvente sobre o espectro de absorção.....	08
1.3.1 Solvatocromismo	09
1.3.2 Interações específicas soluto-solvente	10
1.3.3 Efeitos anômalos dos solventes	11
1.3.4 A escala empírica $E_T(30)$	12
1.4 Aspectos gerais relativos aos compostos em estudo.....	14
1.4.1 Corantes azóicos.....	16
1.4.2 Oligotiofenos.....	17
1.5 Fundamentos de óptica não-linear	18
1.5.1 Resposta não-linear em compostos orgânicos.....	21
1.5.2 Moléculas para óptica não-linear.....	23
1.5.2.1 Outras classes de moléculas que tendem a apresentar valores expressivos de β	25
1.5.2.1.1.Compostos mesoiônicos.....	25
1.6 Efeitos não-lineares.....	27
1.6.1 Geração de segundo harmônico (GSH)	27
1.6.2 Espalhamento hiper-Rayleigh em solução.....	28
1.7 Fundamentos da Mecânica Quântica.....	29
1.7.1 Métodos semi-empíricos	30
1.7.2 Interação de Configurações.....	31

1.7.3 Teoria do Funcional de Densidade	32
1.7.4 Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo	32
1.8 Modelos de Solvatação.....	33
1.8.1 Modelos contínuos de solvente	33
1.9 Referências Bibliográficas.....	35
Capítulo 2: Objetivos.....	43
Capítulo 3: Materiais e Métodos.....	44
3.1 Solventes.....	44
3.2 Medidas espectrofotométricas e fluorimétricas.....	45
3.3 Estimativa da absorvidade molar dos compostos estudados.....	45
3.4 Cálculos Mecânico – Quânticos.....	46
3.5 Referências Bibliográficas.....	49
Capítulo 4: Resultados e Discussão.....	51
4.1 Medidas espectroscópicas.....	52
4.2 Deslocamentos solvatocrômicos.....	56
4.3 Correlações entre geometria e estrutura eletrônica.....	59
4.4 Estimativa dos espectros de absorção eletrônica empregando a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo.....	74
4.5 Estimativa teórica da polarizabilidade (α) e da primeira hiperpolarizabilidade (β) dos compostos em estudo.....	83
4.6 Referências Bibliográficas.....	93
Capítulo 5: Conclusões.....	96
Sugestões Para Trabalhos Futuros.....	99
Apêndice.....	100
Produção Científica/Bibliográfica (2007-2008).....	106
A) Comunicações Científicas.....	106
B) Artigo Publicado em Periódico.....	107
C) Artigo em fase de redação.....	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do diagrama de Jablonskii.....	03
Figura 2 - Curvas de potencial mostrando os estados vibracionais associados a cada estado eletrônico. As áreas sombreadas correspondem às densidades de probabilidade de cada estado vibracional. A seta vertical azul representa uma transição vibrônica de $v''(0) \rightarrow v'$, e a seta verde representa uma transição vibrônica de $v'(0) \rightarrow v''$	05
Figura 3 - Estrutura do composto betaína, utilizado como padrão de polaridade.....	12
Figura 4 - Representação do composto 1- (3'',4'',5''-trimetoxifenil) -2-(2'-tienil) - 5 - (4'''- nitrofenilazo) pirrol, estudado no presente trabalho.....	17
Figura 5 - Representação do composto 5''-dicianovinil-2-piperidino-5,2': 5',2''-tertiofeno, estudado no presente trabalho.....	18
Figura 6 - Resposta linear e não linear da polarização (P) frente ao campo elétrico aplicado (E).....	20
Figura 7 - 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.....	22
Figura 8 - Sistema doador-receptor com ponte contendo um anel mesoiônico.....	26
Figura 9 - Feixe fundamental entrando em um material não-linear. Na saída, são obtidos um feixe fundamental e seu segundo harmônico.....	27

Figura 10 - Espectro de absorção normalizado para os compostos 1- (3",4",5"-trimetoxifenil) -2-(2'-tienil) - 5 - (4"- nitrofenilazo) pirrol (1) e 5"-dicianovinil-2-piperidino-2,2': 5',2"-tertiofeno (2) em metanol.....	52
Figura 11 - Orbitais de fronteira calculados para o composto (1) a partir da otimização combinada com cálculo SCRF (método PCM), considerando metanol como solvente.....	53
Figura 12 - Orbitais de fronteira calculados para o composto (2) a partir da otimização combinada com cálculo SCRF (método PCM), considerando metanol como solvente.....	54
Figura 13 - Relação λ_{\max} (abs) vs. E_T (30) para os compostos (1), e (2) em solventes apróticos (1:Tolueno; 2:Clorobenzeno; 3:Clorofórmio; 4:N,N-dimetilformamida; 5:Dimetilsulfóxido) e próticos (6:2-propanol; 7:1-butanol; 8:1-propanol; 9:Etanol; 10:Metanol).....	57
Figura 14 - Representação da estrutura otimizada (otimização com o modelo PCM simulando metanol) do composto (1) no estado S_0 , com os átomos numerados e representação do vetor momento de dipolo, com origem no centro de massa da molécula (fator de escala = 0,5).....	60
Figura 15 - Representação da estrutura do composto (1) no estado S_1 (otimização com o modelo PCM simulando metanol), com os átomos numerados e representação do vetor momento de dipolo, com origem no centro de massa da molécula (fator de escala = 0,5).....	65
Figura 16 - Dependência entre o momento de dipolo e a polaridade do solvente para ambos os compostos estudados.....	67
Figura 17 - Representação da estrutura otimizada (otimização com o modelo PCM simulando metanol) do composto (2) no estado S_0 , com os átomos	

numerados e representação do vetor momento de dipolo, com origem no centro de massa da molécula (fator de escala = 0,5).....70

Figura 18 - Correlação entre a diferença de energia entre os estados S_1 e S_2 para o composto (2) e a polaridade do solvente, segundo a escala de polaridades $E_T(30)$. No inserto, a tendência observada para o composto (1).....71

Figura 19 - Orbitais envolvidos na transição $S_0 \rightarrow S_2$ para o composto (1). Detalhe: orbitais n proveniente dos nitrogênios do grupo azo da estrutura principal, e dos grupos metóxi na posição 'para' do grupo 3'',4'',5''-trimetóxfenil.....74

Figura 20 - Orbitais de fronteira envolvidos na transição $S_0 \rightarrow S_1$ para o composto (1) no vácuo.....76

Figura 21 - Espectro de absorção estimado empregando cálculo TD-DFT, para os compostos (1) e (2): (—) molécula solvatada em metanol (PCM); (---) molécula + moléculas discretas de solvente, solvatadas em metanol (PCM). Inserto: Espectro de absorção simulado para os compostos (1) e (2) no estado gasoso: (—) molécula isolada; (---) molécula isolada interagindo com moléculas discretas de metanol.....79

Figura 22 - Correlação entre comprimentos de onda máximos correspondentes à transição $S_0 \rightarrow S_1$, obtidos mediante cálculo TD-DFT/SCRF, vs. $E_T(30)$, para os compostos (1) – (A) - e (2) – (B), em diferentes solventes: 1-Tolueno; 2-Clorobenzeno; 3-Clorofórmio; 4-Diclorometano; 5 – N,N – DMF; 6-DMSO; 7-Acetonitrila; 8-Etanol; 9-Metanol.....81

Figura 23 - Mapa de potencial eletrostático traçado sobre a superfície de densidade eletrônica para os compostos (1) e (2).....82

Figura 24 - Representação do composto 1- metil -2-(2'-(5'-dimetilaminotienil) - 5 - (4'''- nitrofenilazo) pirrol, cujo 'design' foi proposto por "Engenharia Molecular".....	86
Figura 25 - Representação do composto 5"-tricianovinil-2-piperidino-2,2': 5',2"-tertiofeno, cujo 'design' foi proposto por "Engenharia Molecular".....	88
Figura 26 - Representação do composto 4-nitro-4'-aminoestilbeno interagindo com duas moléculas de acetona. Observa-se na figura uma representação do vetor momento de dipolo (14,6471 Debye) partindo do centro de massa da molécula (fator de escala = 0,5).....	89
Figura 27 - Representação do modelo que resultou na estimativa de uma $\langle \beta_{tot} \rangle = 1711 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ para o composto 2-(4'-N,N-dietilaminofenildiazenil)-5-nitrotiazol. O valor experimental, medido por espalhamento hiper-Rayleigh é $1724 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ [7]). Os demais parâmetros estimados teoricamente foram $87,76 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ e $\alpha = 27,420$ Debye. O modelo SCRF COSMO foi empregado na estimativa dos parâmetros ONL, enquanto que o modelo PCM foi empregado na otimização do 'cluster'.....	91
Figura 28 - Representação do modelo que resultou na estimativa de uma $\langle \beta_{tot} \rangle = 1227 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ para o composto 2-(4'-N,N-dietilaminofenildiazenil)-5-nitrotiazol (otimização sem cálculo SCRF). O valor experimental, medido por espalhamento hiper-Rayleigh é $1724 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ [7]). Os demais parâmetros estimados teoricamente foram $77,69 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ e $\alpha = 19,9382$ Debye. Um modelo SCRF (COSMO) só foi empregado na estimativa dos parâmetros ONL.....	92
Figura A1 - OM envolvidos na transição $S_0 \rightarrow S_2$ para o composto (2).....	101

Figura **A2** - OM envolvidos no estado S_1 relaxado do composto (1), indicando a participação de orbitais não ligantes do grupo azo no processo de TIC.....102

Figura **A3** - Representação dos dois confôrmeros possíveis para o composto (1). No detalhe, o gráfico da rotação do diedro N(25)N(24)C(11)N(9), identificando as formas A e B (a mais estável).....103

Figura **A4** - Gráfico da rotação do diedro N(25)N(24)C(11)N(9), identificando as formas A e B do composto (1).....104

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Intensidades das transições eletrônicas.....	06
Tabela 2 – Relação entre os valores de coeficiente de absorvidade molar e força de oscilador para diversos tipos de bandas.....	07
Tabela 3 – Características típicas de alguns cromóforos.....	08
Tabela 4 – Procedência, natureza e pureza dos solventes utilizados.....	44
Tabela 5 – Absorvidades molares ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), forças de oscilador e $\lambda_{\text{máx}}$ ($S_0 \rightarrow S_1$) para os compostos em estudo em diferentes solventes, com suas respectivas polaridades, baseada na escala $E_T(30)$	56
Tabela 6 – Distâncias interatômicas (Å) relativas ao composto (1) solvatado em metanol (PCM) nos estados S_0 e S_1	61
Tabela 7 – Ângulos diedros ($^\circ$) relativos ao composto (1) solvatado em metanol (PCM) nos estados S_0 e S_1	62
Tabela 8 – Distâncias interatômicas (Å) relativas ao composto (2) solvatado em metanol (PCM) nos estados S_0 e S_1	68
Tabela 9 – Ângulos diedros ($^\circ$) relativos ao composto (2) solvatado em metanol (PCM) nos estados S_0 e S_1	69
Tabela 10 – Forças de oscilador, e comprimentos de onda nos máximos correspondentes à transição de menor energia ($S_0 \rightarrow S_1$) para ambos os compostos, isolados e em diferentes solventes. Para as estruturas envolvendo solvatação, as otimizações envolveram a aplicação do método PCM.....	78

Tabela 11 – Valores calculados para a $\langle \beta_{Tot} \rangle$ e $\langle \alpha \rangle$ para os compostos estudados e conjuntos de bases atômicas empregadas.....84

Tabela 12 – Estimativas teóricas para a polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade do composto 4-nitro-4'-aminoestilbeno em acetona, empregando metodologia de cálculo proposta por Machado e colaboradores.....90

Tabela **A1** - Momentos de dipolo estimados (SCRF=PCM) para os compostos (1) e (2)105

Tabela **A2** - Correlação entre a diferença de energia entre os estados S_2 e S_1 e a polaridade do solvente, para os compostos (1) e (2), para alguns dos solventes empregados neste estudo.....105

ÍNDICE DE TERMOS E SIGLAS ADOTADOS

DMF, Dimetilformamida

DMSO, Dimetilsufóxido

F, Fluorescência

P, Fosforescência

IC, Conversão Interna

ISC; Cruzamento entre Sistemas

FC, Frank-Condon

DS, Deslocamento Solvatocrômico

HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*

LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

ONL, Óptica Não-Linear

esu, Unidades eletrostáticas

D, Debye

TDHF, *Time dependent Hartree-Fock theory*

DFT, *Density Functional Theory*

TDDFT, *Time-dependent Density Functional Theory*

AM1, *Austin Model 1*

PM3, *Parametric method 3*

μ , momento de dipolo do estado fundamental

A, aceptor de elétrons

D, doador de elétrons

α , Polarizabilidade

β_0 , Primeira hiperpolarizabilidade estática

β , Primeira hiperpolarizabilidade

S₀, estado fundamental

S₁, primeiro estado excitado

f, força de oscilador

PCM, *Polarizable Continuum Method*

COSMO, *Conductor-like Screening Model*

LAFOT, Laboratório de Fotoquímica

HRS, *Hyper Rayleigh Scattering*

ICT, *Intramolecular Charge Transfer*

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Fotofísica de sistemas moleculares.

A fotoquímica é um dos ramos das ciências químicas que vem se desenvolvendo de forma surpreendente nos últimos anos. Graças a isso, inúmeras inovações tecnológicas tem sido possíveis. As possibilidades de aplicação desse conhecimento têm estimulado pesquisadores na investigação de fenômenos e processos induzidos a partir da interação entre fótons e matéria. Podem ser citadas, dentre muitas, o tratamento de dejetos químicos em solução ou suspensões aquosas (efluentes industriais, etc.), a descontaminação da água e do ar por fotocatalise, a Fototerapia, a Terapia Fotodinâmica, a Fotoquímica Sintética, e a Engenharia Molecular, a qual, em uma combinação entre Química experimental e Química Quântica, torna possível o 'design' de novos compostos, com propriedades pré-definidas.

O entendimento da fotofísica de um dado composto ou classe de compostos nos permite compreender e explorar várias de suas propriedades. Se por um lado o mapeamento das possíveis rotas de desativação dos estados excitados permite explorar melhor uma dada característica de interesse, a fotoquímica permite expandir os limites dos conceitos das reações químicas, tratando os fótons como reagentes fundamentais, permitindo promover reações que não ocorreriam com a espécie em seu estado fundamental [1].

1.1.1 Processos Fotofísicos

Quando uma molécula é excitada, o estado em que ela se encontra, é energeticamente instável com relação ao seu estado inicial (fundamental) [2]. Se a molécula não sofrer rearranjo ou se fragmentar (processo químico), ela de

alguma forma perderá energia para retornar ao estado fundamental (processo físico). Há diferentes possibilidades físicas para a desexcitação dessa molécula. Alguns processos poderão ser mais favorecidos que outros, dependendo do tipo de molécula, da natureza dos estados excitados envolvidos no processo, e do solvente. Esses caminhos são classificados como: processos radiativos, não-radiativos e de supressão [2].

1.1.1.1 Processos radiativos

Os processos radiativos geralmente são classificados como fenômenos de luminescência através dos quais os estados excitados decaem ao estado fundamental, com a emissão de radiação eletromagnética. O fenômeno da luminescência pode ser formalmente dividido em fosforescência e fluorescência [2-4].

Fluorescência (F). O processo de fluorescência parte do pressuposto de que no estado excitado, o elétron preserva a multiplicidade que tinha quando no estado fundamental. Isso permite que o seu retorno ao estado fundamental ocorra rapidamente, com a emissão de um fóton. A velocidade de fluorescência é tipicamente da ordem de 10^8 s^{-1} , com tempo de vida entre 1 e 10^2 ns .

Fosforescência (P). A fosforescência é a emissão de luz a partir do estado tripleto excitado, onde o elétron no estado excitado tem o mesmo spin do elétron que permaneceu no estado fundamental. Isto leva a transições com velocidades mais lentas ($10^3 \text{ a } 10^0 \text{ s}^{-1}$), com tempos de vida que podem variar de milissegundos a segundos.

1.1.1.2 Processos não-radiativos

As transições não-radiativas envolvem a conversão de um estado eletrônico para outro, de menor energia, sem a emissão de fótons. São dois os

processos existentes para as transições não-radiativas e são classificados, de acordo com a multiplicidade do spin dos estados participantes.

Conversão Interna (CI). Esse processo consiste na desativação da espécie excitada para estados de mesma multiplicidade de spin.

Cruzamento entre sistemas (CES). Processo de desativação vibracional que envolve a mudança de multiplicidade de spin entre os estados envolvidos.

Os processos citados acima podem ser ilustrados pelo diagrama de Jablonskii, **Figura 1**. Esse diagrama é o ponto de partida para a discussão dos processos envolvidos na absorção e emissão de luz [3].

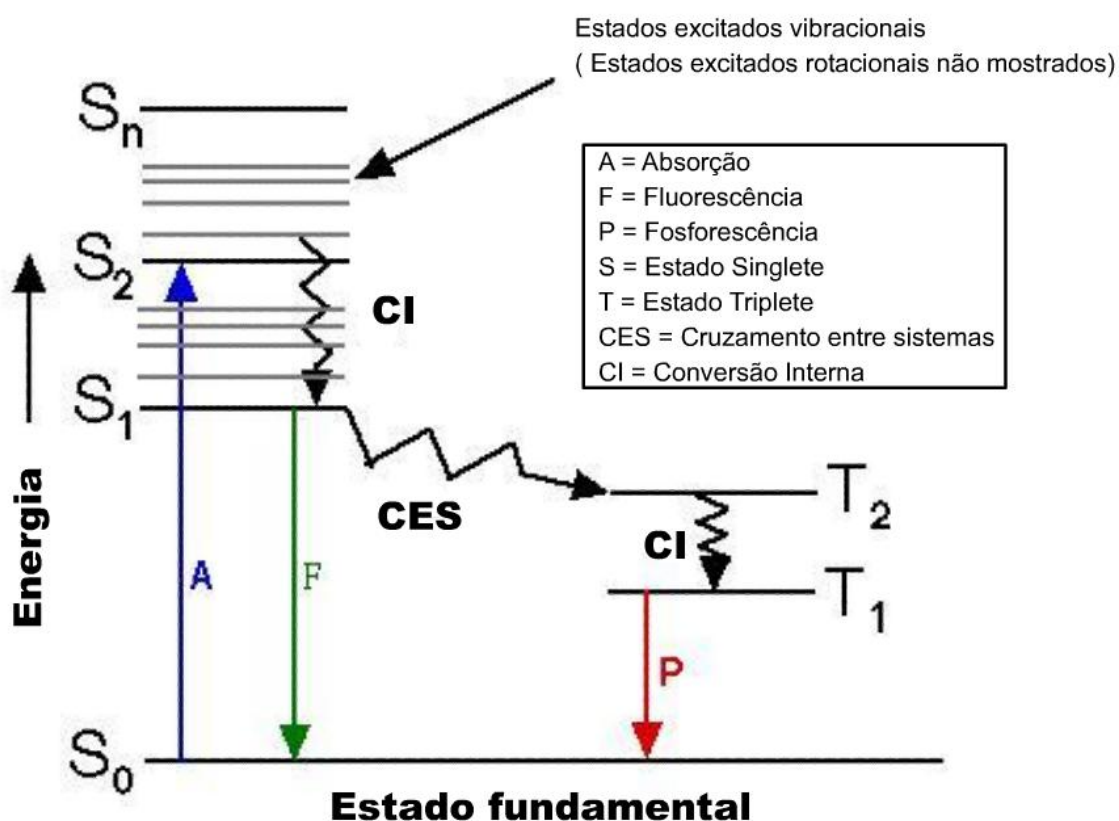


Figura 1. Representação esquemática do diagrama de Jablonskii [3].

Num diagrama de Jablonskii típico, os estados eletrônicos singlete fundamental, primeiro e segundo, são descritos por S_0 , S_1 , e S_2 , respectivamente. Os subníveis indicados pelos números quânticos 0, 1, 2, etc.

representam os estados vibracionais (os quais são desativados por processos de relaxação vibracional, RV)

1.1.2 Regras de Seleção para transições entre estados eletrônicos

A probabilidade de que uma transição entre dois estados seja induzida por um campo elétrico oscilante de uma onda luminosa é proporcional ao quadrado da integral de momento de transição. Para uma transição eletrônica, a integral do momento de transição, M , pode ser escrita como [5]

$$M = \int \psi_v^* \psi_v d\tau_n \int \psi_e^* \hat{\mu}_e \psi_e d\tau_e \int \psi_s^* \psi_s \psi d\tau_s \quad (\text{Eq.01})$$

onde ψ_v , ψ_e , ψ_s , ψ_v , ψ_e e ψ_s são as funções de onda vibracionais, eletrônicas e de spin do estado excitado e fundamental, respectivamente, e $\hat{\mu}$ é o operador momento de dipolo.

A integral $\int \psi_v^* \psi_v d\tau_n$ é conhecida como Fator de Franck-Condon. Uma definição clássica do Princípio de Franck-Condon [6-12] é dada a seguir,

“Uma transição eletrônica é tão rápida, comparada com o movimento nuclear, que o núcleo ainda terá aproximadamente a mesma posição e momento que tinha antes, imediatamente após a transição”.

A transição envolvida é dita uma transição vertical. A **Figura 2** ilustra o princípio de Franck-Condon para dois estados eletrônicos diferentes.

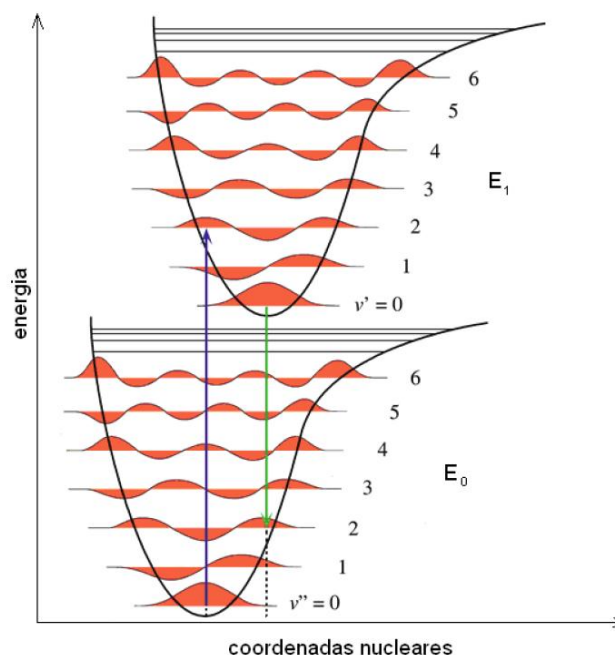


Figura 2. Curvas de potencial mostrando os estados vibracionais associados a cada estado eletrônico. As áreas sombreadas correspondem às densidades de probabilidade de cada estado vibracional. A seta vertical azul representa uma transição vibrônica de $v''(0) \rightarrow v'$, e a seta verde representa uma transição vibrônica de $v'(0) \rightarrow v''$ [13].

A Eq. 1 é a base para as regras de seleção das transições eletrônicas. Se qualquer uma das integrais for igual a zero a transição é proibida. Uma transição é permitida por orbital, ou seja, tem a integral $\int \psi_{e'}^* \hat{\mu}_e \psi_e d\tau_e \neq 0$, se e somente se o produto direto [5]

$$\Gamma(\psi_{e'}) \Gamma(\hat{\mu}_e) \Gamma(\psi_e) \quad (\text{Eq.02})$$

contiver a representação irreduzível totalmente simétrica. Transições permitidas por spin são aquelas onde as multiplicidades dos estados envolvidos são idênticas e a integral $\int \psi_s^* \psi_s d\tau_s$ é diferente de zero [14].

1.2 Absortividade Molar

A medida do quão intensamente uma espécie química absorve luz num dado comprimento de onda é dada pelo coeficiente de absorvidade molar ϵ [5]. O coeficiente de absorvidade molar é uma propriedade intrínseca das espécies e está relacionado às regras de seleção para transições eletrônicas como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Intensidades das transições eletrônicas [14].

ϵ (dm ³ · mol ⁻¹ · cm ⁻¹)	Característica da transição
10 ⁻⁵ - 1	Proibida por spin
1 - 10 ³	Permitida por spin e proibida por orbital
10 ³ - 10 ⁵	Completamente permitida

A lei de Lambert - Beer [15-17] relaciona o coeficiente de absorvidade molar de uma substância à absorvância A , o caminho ótico, b , e a concentração c como

$$A = \epsilon c b \quad (\text{Eq. 03})$$

O coeficiente de absorvidade molar se refere ao máximo de absorção de uma banda que aparece num espectro eletrônico.

1.2.1 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

$$A = \int_0^{\infty} \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (\text{Eq.04})$$

essa integral representa a área sob uma banda de absorção quando $\varepsilon(\bar{\nu})$ é graficado contra $\bar{\nu}$. A é proporcional ao quadrado da integral de momento de transição [5].

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 [5,18],

$$f_{nm} = \left[\frac{4m_e c^2 \varepsilon_0}{N_A e^2} \ln(10) \right] A = 4,32 \times 10^{-9} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (\text{Eq. 05})$$

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 $A = \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ (coeficiente de absorção integrado) é a área em um gráfico absorvidade molar vs. número de onda [3]. O conjunto de constantes fundamentais apresentado acima tem um valor igual a $4,319 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{cm}^2$. Para transições eletrônicas muito intensas, a força de oscilador pode assumir valores em torno de um [5]. A teoria ainda prevê uma relação entre a força de oscilador e o momento de dipolo [3,19].

A relação entre a força de oscilador e coeficiente de absorvidade molar é dada na Tabela 2 [3,19].

Tabela 2. Relação entre os valores de coeficiente de absorvidade molar e força de oscilador para diversos tipos de bandas [3,19].

$\log(\varepsilon)$	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

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 [3,10].

1.3 Efeitos do solvente sobre o espectro de absorção

Quando o espectro de absorção de uma molécula é obtido em solventes com diferentes polaridades, a posição, a intensidade e a largura da banda podem ser modificadas [3,10,12,19,21,22]. Essas mudanças são resultado de interações intermoleculares soluto-solvente, tais como íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, ligação de hidrogênio, dentre outras, que tendem a alterar a diferença de energia entre o estado fundamental e excitado [3,19,21]. Esse fenômeno está intimamente associado à natureza dos cromóforos presentes na molécula. Cromóforos são átomos ou grupos de átomos associados a uma molécula que possuem características bem definidas de absorção da radiação eletromagnética. A Tabela a seguir lista os principais cromóforos e algumas de suas características [3,19].

Tabela 3. Características típicas de alguns cromóforos [3,19].

<i>Cromóforo</i>	$\lambda_{m\acute{a}x}(nm)$	$\epsilon_{m\acute{a}x}(dm^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	<i>Tipo de transição</i>
C-C	<180	1.000	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
C-H	<180	1.000	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
C=C	180	10.000	$\pi \rightarrow \pi^*$
C=C-C=C	220	20.000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Benzeno	260	200	$\pi \rightarrow \pi^*$
Naftaleno	310	200	$\pi \rightarrow \pi^*$
Antraceno	380	10.000	$\pi \rightarrow \pi^*$
C=O	280	20	$n \rightarrow \pi^*$
N=N	350	100	$n \rightarrow \pi^*$
N=O	660	200	$n \rightarrow \pi^*$
C=C-C=O	350	30	$n \rightarrow \pi^*$
C=N	<220	20	$n \rightarrow \pi^*$

As características das transições envolvidas dependem dos diferentes tipos de orbitais moleculares envolvidos [3,10,19]. Para a fotoquímica orgânica esses orbitais moleculares originam-se principalmente da sobreposição dos orbitais atômicos s e p, subdividindo-se em três classes principais, os orbitais σ e π ligantes, os orbitais σ^* e π^* antiligantes e os orbitais não-ligantes [3,19]. As transições eletrônicas descritas então na tabela anterior são aquelas que envolvem a promoção de um elétron (que ocupa um orbital σ , π ou n) do HOMO ('Highest Occupied Molecular Orbital') para o LUMO ('Lowest Unoccupied Orbital') (σ^* ou π^*) [3,19].

A influência do meio sobre o espectro de absorção pode ser percebida na comparação entre as mudanças espectrais observadas (a) na passagem da fase gasosa para a solução, ou (b) simplesmente pela mudança da natureza do solvente. Como em muitos casos não é possível medir o espectro de absorção em fase gasosa, seu tratamento é realizado em termos de aproximações. Isto é possível, porque existe uma crescente evidência de que não há uma grande diferença entre a magnitude das mudanças espectrais, na passagem da molécula isolada na fase gasosa para um meio líquido, exceto quando se observa a participação de interações por meio de ligação de hidrogênio ou complexações (doador/aceptor) [3,10,19,23-25].

Todas as mudanças espectrais que surgem da alteração da natureza química das moléculas que contém o cromóforo, provocada pelo meio, podem ser analisadas por diferentes teorias. Algumas dessas teorias sobre o efeito do solvente na absorção assumem, principalmente, que os estados químicos de moléculas contendo cromóforos isolados ou solvatados são os mesmos e então os efeitos observados podem ser tratados apenas como perturbações físicas dos estados moleculares relevantes dos cromóforos [3,21].

1.3.1 Solvatocromismo [10,23-25]

O termo solvatocromismo é usado para descrever a mudança pronunciada na posição (e algumas vezes na intensidade) de uma banda de absorção UV-Visível, em função de mudanças na polaridade do meio. Um

deslocamento hipsocrômico (para a região do azul), observado com o aumento da polaridade do solvente, é usualmente chamado de solvatocromismo negativo. O deslocamento batocrômico (para a região do vermelho) é chamado de solvatocromismo positivo [10].

Os deslocamentos solvatocrômicos podem fornecer informações adicionais quando interpretados em termos do cromóforo envolvido e da natureza da transição eletrônica [3,21,22]. Por exemplo, um deslocamento batocrômico com o aumento da polaridade do meio indica que o estado excitado da molécula é mais polar que o estado fundamental. Esse tipo de deslocamento usualmente ocorre em situações quando a transição eletrônica observada é do tipo π,π^* . No caso de um deslocamento hipsocrômico, o momento de dipolo do estado excitado é menor que o do estado fundamental. Neste caso, a transição eletrônica é usualmente n,π^* , ou mesmo no caso de transições π,π^* onde uma intensa interação soluto-solvente já ocorre no estado fundamental, como é o caso da formação de interações intermoleculares fortemente polares [3,10,19].

1.3.2 Interações específicas soluto-solvente [10,23,25]

A mais importante interação específica soluto-solvente é a formação de ligações de hidrogênio entre sítios específicos das moléculas envolvidas. Uma interação específica implica em uma estereoquímica definida de moléculas interagindo em uma geometria fixa (comprimento e ângulo de ligação), enquanto que interações não específicas consistem em um número não-específico de moléculas interagindo de forma indistinta.

O efeito da interação envolvendo solventes próticos, tais como, alcoóis, água e ácidos carboxílicos e substratos polares, pode, por exemplo, levar ao deslocamento batocrômico da banda de absorção dos substratos, desde que o momento de dipolo do estado excitado dessa molécula seja maior que o verificado para o fundamental, $\mu(S_1) > \mu(S_0)$. Se as interações específicas são mais intensas no estado excitado que no fundamental, um deslocamento solvatocrômico (DS) será observado.

1.3.3 Efeitos anômalos dos solventes [10,23-25]

Mesmo para sistemas livres de interações específicas, a explicação dos deslocamentos baseada apenas nas interações dipolo-dipolo é em geral satisfatória apenas para uma pequena variedade de solventes. Alguns solventes mostram desvios que não podem ser explicados nem se considerando a formação de ligação de hidrogênio, e geralmente nenhuma explicação aceitável tem sido encontrada para essas anomalias. O caso mais conhecido é o que acontece com o solvente 1,4-dioxano, que mostra ser não-polar de acordo com sua constante dielétrica estática ($D \approx 2$), mas mostra-se quase que invariavelmente 'pseudo-polar', induzindo efeito solvatocrômico similar ao dos éteres cíclicos, como o Tetrahidrofurano (THF). A formação de ligação de hidrogênio a partir do dioxano tem sido definitivamente excluída como um mecanismo para esse comportamento pseudo-polar. Assim, duas possibilidades podem ser consideradas: (a) a conformação de polarização alternando da forma cadeira, não-polar, para uma forma bote, dipolar e vice-versa; (b) a interação dipolo do soluto – quadrupolo do solvente [23]. Embora a presença em solução da forma bote do dioxano tenha sido sugerida em vários contextos, em virtude do seu caráter pseudo-polar, nenhuma evidência que suporte essa proposição tem sido encontrada. A forma cadeira do dioxano não tem momento dipolar, mas tem um alto momento de quadrupolo, o qual resulta em dois dipolos opostos. A importância da interação dipolo do soluto – quadrupolo do solvente pode ser considerada neste caso, mas não há, até o presente, modelo algum que ligue o deslocamento espectral induzido pelo solvente às suas propriedades macroscópicas.

Outra anomalia é a verificada para a acetonitrila, que se comporta como um solvente menos polar, mesmo tendo uma alta constante dielétrica ($D = 36$). Já é bem estabelecido que a acetonitrila é um solvente auto-associativo, ou seja, embora as moléculas sejam muito pequenas, apresenta um largo momento dipolo. O par de dipolos para formar dímeros não-polares contribui para reduzir a polaridade microscópica do solvente. O diclorometano também mostra, em alguns casos, uma baixa polaridade em DS, talvez por uma razão similar [23].

1.3.4 A Escala empírica de polaridades $E_T(30)$ [23,25].

O conceito de “polaridade” dos solventes é de grande importância química. Ela está envolvida na cinética das reações térmicas de fase líquida, na estabilização de íons formados em processos de transferência de elétrons, etc.

Em geral, as melhores correlações a serem utilizadas na descrição dos efeitos da polaridade do solvente sobre certo cromóforo são obtidas a partir do uso de parâmetros empíricos [14]. Esses parâmetros, em geral, partem de dados obtidos de compostos altamente solvatocrômicos, geralmente corantes. Dentre as escalas sugeridas, destaca-se a escala $E_T(30)$, proposta por Dimroth e Reichardt, baseada no solvatocromismo negativo do corante 2,6-difenil-4-(2,4,6)-trifenilpiridíniófenolato (betaína) [14,25].

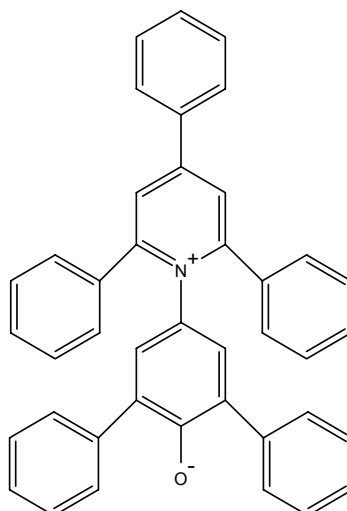


Figura 3. Estrutura do composto betaína, utilizado como padrão de polaridade.

A escala $E_T(30)$ se baseia na observação da dependência da posição espectral da primeira banda de absorção do corante betaína com o solvente [5]. Devido ao elevado momento de dipolo da betaína, o uso da escala $E_T(30)$ é mais adequado para o estudo de interações dipolo-dipolo e dipolo induzido [12].

Os valores de $E_T(30)$ são definidos em analogia como os valores da escala Z de Kosower [12], com as energias de transição eletrônica, E_T , do

corante de Reichardt, expressas em kilocalorias por mol (kcal/mol) à temperatura ambiente (298 K) e pressão de 1 atmosfera [14,25]. Os valores de $E_T(30)$ podem ser estimados a partir da equação,

$$E_T(30) = \frac{28591}{\lambda_{M\acute{a}x} (nm)} \quad (\text{Eq.06})$$

onde $\lambda_{m\acute{a}x}$ é o valor do comprimento de onda do máximo de absorção da banda de transferência de carga do corante.

É importante ressaltar que, para qualquer sonda utilizada, são levados em conta parâmetros empíricos que caracterizam o comportamento da mesma no meio. Assim, de acordo com o interesse do estudo a ser realizado, diferentes parâmetros podem ser considerados, visto que os efeitos do solvente, principalmente sobre o espectro de emissão, são resultados de várias interações que dependem não apenas da constante dielétrica e do índice de refração, mas também das interações específicas entre o solvente e o fluoróforo [24].

Um valor elevado de $E_T(30)$ corresponde a uma alta polaridade do solvente. O uso dos valores de $E_T(30)$, em correlação com outros parâmetros dependentes do solvente, tem vantagem de dar resultados imediatos da magnitude do efeito dos solventes [25].

A molécula betaína mede interações soluto/solvente em nível molecular, considerando solventes como um “discontinuum” de moléculas individuais do solvente com suas próprias interações solvente/solvente, em forte contraste com parâmetros físicos tais como constante dielétrica ou índice de refração os quais são parâmetros macroscópicos do solvente [25]. Com a escala $E_T(30)$, é possível observar uma separação dos tipos de solventes de acordo com o tipo de interação que ocorre no sistema.

Valores de $E_T(30)$ têm sido determinados não apenas para solventes puros mas também para numerosas misturas binárias de solventes, para algumas soluções eletrolíticas aquosas ou não, e para meios microheterogêneos tais como soluções aquosas e não aquosas, de surfactantes, micelas e vesículas [25].

É importante mencionar que muito tem sido feito no sentido de definir diferentes escalas empíricas que possibilitem relacionar de forma segura as propriedades físico-químicas apresentadas pelos sistemas estudados com a natureza do solvente [22,25-27].

1.4 Aspectos gerais relativos aos compostos em estudo

O interesse em compostos orgânicos para aplicação em ONL tem sido estimulado pela expectativa de obtenção de materiais de baixo custo, resposta óptica mais rápida, alta versatilidade, possibilidade de ajustes estruturais no sentido de obter propriedades ONL diferenciadas, e suscetibilidades ONL comparáveis ou superiores às encontradas nos materiais convencionais [28,29].

A investigação de novos materiais orgânicos apresentando propriedades ópticas não lineares é um campo que tem atraído grupos multidisciplinares devido às importantes propriedades observadas para estas moléculas, como ressaltadas acima. Entre os materiais apresentando propriedades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem, se destacam os semicondutores inorgânicos com estruturas de poços quânticos e certos materiais orgânicos [29,30].

O progresso em áreas como a comunicação óptica, processamento dinâmico de imagens, e armazenamento de dados, tende a ser aprimorado em grande parte pelo estudo de materiais com respostas ópticas não-lineares (ONL) suficientemente amplas, combinadas com outras propriedades desejáveis, como o 'photoswitching' (fotocromismo). Neste sentido, várias pesquisas têm sido devotadas para o preparo de materiais cada vez mais eficientes na manipulação da luz [29-33].

Moléculas orgânicas formadas por um grupo doador e um grupo aceptor, conectadas a um sistema π deslocalizado, tais como as estudadas neste trabalho, são candidatas a apresentarem características ONL atraentes. Nesses sistemas moleculares, a polarização assimétrica induzida pela afinidade eletrônica relativa dos grupos doadores (D) e aceptores (A) e/ou o

aumento no comprimento da conjugação entre os substituintes tende a acentuar as propriedades ONL [29,32,33]. A capacidade ONL de um sistema molecular pode ser estimada pela sua primeira hiperpolarizabilidade (β) [28,29].

Em relação ao desenvolvimento de dispositivos ópticos não lineares, os materiais ópticos apresentando propriedades não lineares de segunda ordem têm aplicabilidade em diversas áreas [34]. Em contraste, o número de aplicações reais ainda é incipiente para os materiais ópticos não lineares de terceira ordem, embora o campo de pesquisa apresente-se bastante ativo [34,35]. Tanto para materiais com um elevado valor de primeira e segunda hiperpolarizabilidades, respectivamente β e γ , é estabelecido que suas magnitudes são significativamente influenciadas pela deslocalização de elétrons π em sistemas do tipo **D**-ponte π -**A** [34,36]. Esses sistemas têm sido tradicionalmente investigados, o que determinou a caracterização tanto experimental como teórica das estruturas conjugadas, exemplos: ftalocianinas, porfirinas, azo compostos, etc. Assim, os mais recentes trabalhos investigam quais as funcionalidades (**D** e/ou **A**) que aumentam a magnitude da resposta óptica não linear [33,36], além de considerar as propriedades do material quanto à transparência, estabilidade e processabilidade.

Métodos baseados na Teoria Quântica têm sido úteis na compreensão da relação entre estrutura eletrônica e a magnitude da resposta não-linear [29,33,36,37]. Esse conhecimento poderá permitir a modelagem de novos materiais com respostas não-lineares otimizadas.

Em geral, tem-se investigado os parâmetros β e γ isoladamente. Neste trabalho, nos restringiremos a uma investigação baseada na discussão da polarizabilidade, α , momento de dipolo e primeira hiperpolarizabilidade. Enquanto que para a primeira hiperpolarizabilidade, já se alcançou uma compreensão da relação entre os fatores estruturais e eletrônicos que a influenciam, para a segunda hiperpolarizabilidade, este nível de conhecimento ainda não foi atingido [38].

Um requisito fundamental para a β é que os materiais orgânicos moleculares e poliméricos não apresentem centro de inversão, isto é, sejam materiais não centrossimétricos [28,29]. Esta restrição não ocorre para a segunda hiperpolarizabilidade [29]. Os materiais que apresentam valores

elevados de β são requeridos para aplicações como chaveadores e moduladores eletro-ópticos, além de geração de segundo harmônico [38-40], de fundamental importância para uso em telecomunicações, processamento de sinal e computação.

Os resultados obtidos com as simulações de espectros de absorção, cálculos de tensor e medidas da primeira hiperpolarizabilidade para corantes azodispersos derivados do 2-amino-5-nitrotiazol, forneceram boa aproximação entre os dados teóricos e os valores experimentais [37].

1.4.1 Corantes Azóicos

Estes corantes são de particular interesse, visto que podem ser facilmente preparados com uma ampla gama de grupos doadores e aceptores de elétrons e também porque a boa planaridade da ponte azo favorece a deslocalização eletrônica, com o conseqüente aumento da atividade óptica [37,41]. Os azobenzenos, em especial, além de exibirem propriedades ONL, apresentam um comportamento de 'photoswitching' devido à possibilidade de isomerização *cis-trans* fotoinduzida, a qual os torna promissores para várias aplicações tecnológicas [43].

Segundo Machado e colaboradores [37], certos corantes azóicos dispersos derivados 2-amino-5-nitrotiazol tendem a apresentar três conformações (uma **Z** e duas **E** (**A** e **B**)). A otimização da estrutura destes compostos em combinação com a aplicação de um método de contínuo dielétrico (IEFPCM) sugeriu que a forma **Z** desses compostos não se trata de um confômero estável. Os resultados obtidos sugerem que a pequena diferença de energia entre as formas **A** e **B** favorece uma fácil conversão entre essas duas formas [37,42].

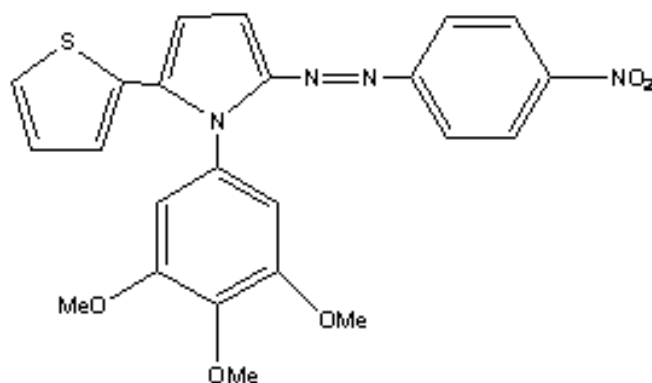


Figura 4. Representação do composto 1-(3",4",5"-trimetoxifenil) -2-(2'-tienil) - 5 - (4"-nitrofenilazo) pirrol, estudado no presente trabalho.

1.4.2 Oligotiofenos

Oligotiofenos substituídos contendo grupos doadores e aceptores de elétrons têm sido propostos para aplicação em ONL, tendo-se em vista o fato de que usualmente apresentam primeiras hiperpolarizabilidades (β) comparáveis às apresentadas por compostos bifenílicos e estibenos [30].

Tiofeno é um composto aromático heterocíclico constituído por quatro átomos de carbono, um de enxofre em um anel de cinco. Compostos análogos ao tiofeno incluem o furano e o pirrol onde o átomo de S é trocado pelo de O e NH, respectivamente – Tiofenos conjugados e derivados do pirrol com substituintes doadores e grupos aceptores de elétrons apropriados são bons candidatos a serem usados em sistemas *push-pull* [30].

A investigação de vários compostos heterocíclicos com grupos doadores e aceptores de elétrons, incluindo oligotiofenos, benzotiazóis, tienilftalazinas e tienilpirrols são de importância fundamental no campo da ONL, pois estas classes de compostos apresentam uma polarização considerável frente a altas intensidades de luz. Em particular, os derivados do tienilpirrol tipicamente exibem um solvatocromismo favorável, eletroquímica, fotocromismo e propriedades ópticas não-lineares (ONL) podendo ser usado na construção de semicondutores e em outros dispositivos [43].

Materiais baseados em poli e oligotiofenos são particularmente atrativos, pois estes compostos podem ser caracterizados tanto em estado neutro como

oxidado, devido ao fato de serem estáveis em diferentes condições ambientais. Devido à sua estabilidade química, fácil funcionalização e propriedades eletrônicas intrínsecas, os oligotiofenos com ligações α são os oligômeros mais extensivamente investigados com polímeros condutores em anos recentes [43].

A figura a seguir apresenta o corante oligotiofeno estudado neste trabalho.

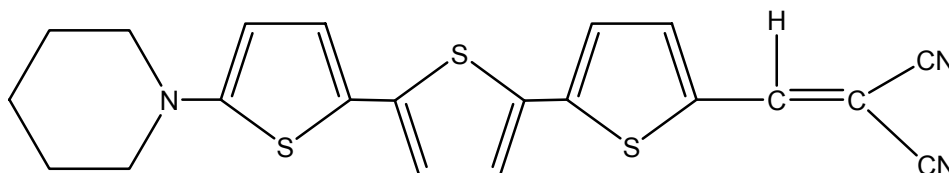


Figura 5. Representação do composto 5'-dicianovinil-2-piperidino-5,2':5',2''-tertiofeno, estudado no presente trabalho.

1.5 Fundamentos de Óptica Não-Linear [44]

Quando a radiação eletromagnética interage com um meio material, vários efeitos podem ser observados, 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:

$$\epsilon_r = n^2 \quad (\text{Eq. 7})$$

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 a luz e a matéria poderia deixar de ser linear e se desviar da linearidade, se o campo aplicado for muito intenso. 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. O passo decisivo para permitir esse avanço foi dado em 1960, quando entrou em operação a primeira fonte de luz laser [45]. Este novo dispositivo inicialmente pôs à disposição dos pesquisadores campos ópticos da ordem de 10⁵ V/m. Cerca de um ano depois, utilizando um laser de rubi pulsado, Franken *et al.* reportaram a observação da geração de segundo harmônico num cristal de quartzo [46]. 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. Muitas aplicações surgiram desde então, muitas estão em fase de teste, e ambiciosas aplicações para o futuro são esperadas.

Quando da incidência de radiação sobre a matéria, o campo elétrico oscilante desta radiação induz neste material a formação de um dipolo elétrico oscilante. Este emite por sua vez, radiação em todas as direções. Se o campo elétrico incidente for fraco, a polarizabilidade será linear com este campo (**Figura 6**). Por exemplo, ao incidir luz de uma única cor sobre um material, ela será transmitida, na mesma cor, em maior ou menor extensão, e se for uma luz duas vezes mais intensa, então a luz transmitida será duas vezes mais intensa. No caso do campo oscilante fraco, a polarização induzida pode ser descrita pela equação a seguir [44],

$$P = \mu + \chi^{(1)}E \quad (\text{Eq. 8})$$

onde $\chi^{(1)}$ é a suscetibilidade de primeira ordem. O momento de dipolo, devido aos dipolos permanentes da molécula, é independente do campo elétrico aplicado [44,47].

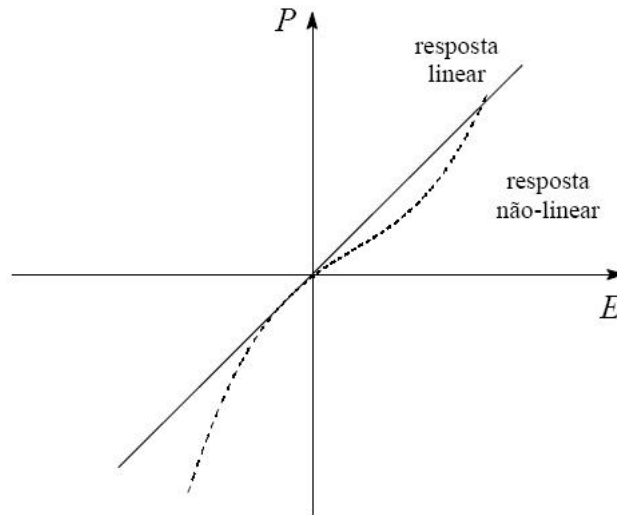


Figura 6. Resposta linear e não linear da polarização (P) frente ao campo elétrico aplicado (E) [48].

No entanto, quando o campo elétrico incidente é muito intenso o material apresenta um comportamento não-linear. Neste caso, uma parte da luz que é transmitida será de uma cor diferente. Dessa forma, os elétrons do material não se comportam mais como se estivessem em um potencial harmônico, e a polarizabilidade deve ser expandida como uma série de potências do tipo [41b,44,48,49]:

$$P = \mu + \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots \quad (\text{Eq.9})$$

onde $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são o primeiro e segundo coeficientes de hiperpolarizabilidade, respectivamente. Geralmente as suscetibilidades $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, etc., são substituídas por as letras gregas α , β , γ , etc., transformando a equação anterior em:

$$P = \mu + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (\text{Eq.10})$$

O termo mais importante desta expressão é o termo quadrático, relacionado ao fenômeno de geração de segundo harmônico (SHG), onde, no

caso mais simples, dois fótons idênticos juntam suas energias para produzir um fóton com o dobro da energia. Isso implica que a luz de saída tem o dobro da frequência da luz de entrada (que corresponde a ter metade do comprimento de onda), isto é, a cor da luz produzida é diferente da cor da luz incidente [44,48].

1.5.1 Resposta não linear em compostos orgânicos

Durante as décadas passadas muitos esforços foram dirigidos à busca de materiais não lineares mais eficientes. Além de satisfazer os requisitos de simetria, os materiais têm que ser transparentes nos comprimentos de onda da excitação e da resposta. Materiais inorgânicos com boa eficiência foram encontrados e têm ampla aplicação. Como exemplo podemos citar o KTP (*potassium-titanyl-phosphate*), muito usado como dobrador de frequência em lasers. No início da pesquisa em óptica não linear, havia um interesse maior no grupo dos materiais inorgânicos, motivado pela sua disponibilidade [29,50]. 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 vantajada. Além disso, são facilmente modificáveis para melhorar sua performance, acrescentando grupos, alterando a geometria ou estendendo seu tamanho. 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 [45]. Um dos maiores atrativos entre os materiais orgânicos são as cadeias conjugadas [51]. A alternância de ligação σ e π como a existente no polieno (**Figura 7**), 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, como sugere a **Figura 7**.

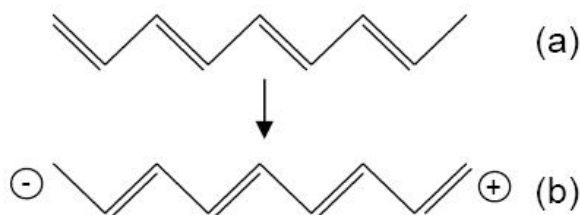


Figura 7. Ilustração do processo de mobilidade eletrônica numa cadeia conjugada. A situação (a) corresponde ao estado da cadeia antes da aplicação do campo. Em (b) as ligações π são deslocadas devido à diferença de potencial entre as extremidades, causada pelo campo externo.

Até o presente, o arquétipo de molécula com grande hiperpolarizabilidade é uma cadeia conjugada com um grupo aceitador de elétrons numa extremidade e um grupo doador na outra. Este tipo de molécula é conhecido na literatura como *push-pull*, ou **D- π -A**. Para moléculas com esta configuração, a primeira hiperpolarizabilidade aumenta exponencialmente com o comprimento da cadeia conjugada (l): $\beta \approx l^x$, com x variando entre 1,9 e 3,5, dependendo dos grupos aceitadores e doadores de elétrons [51,52]. 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 [28]. A alta hiperpolarizabilidade é atribuída à transferência de carga (CT – de *charge transfer*) entre o grupo doador e aceptor. É importante salientar que o momento de dipolo do estado excitado dessas moléculas costuma ser maior que o apresentado pelo estado fundamental, em virtude do deslocamento de carga. A primeira hiperpolarizabilidade de moléculas CT pode ser separada em duas partes [28]:

$$\beta = \beta_{ad} + \beta_{CT} \quad (\text{Eq. 11})$$

A primeira parte corresponde à hiperpolarizabilidade da molécula na ausência de grupos doadores e aceitadores. A segunda, é a contribuição dos grupos laterais. Supõe-se que β_{ad} permaneça constante e seja aditiva em relação ao número de conjugações, e que a β_{CT} mude de acordo com o caráter doador e aceitador dos grupos extremos.

O efeito dos grupos laterais (β_{CT}) pode ser analisado do ponto de vista da diferença na energia de ressonância da molécula. De um modo geral, a adição de grupos a uma cadeia conjugada proporciona transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$, que têm menor energia que as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ [3,13,14]. Dessa forma, a ressonância se aproxima da energia de excitação, aumentando a hiperpolarizabilidade.

1.5.2 Moléculas para óptica não-linear

Projetar materiais moleculares para óptica não-linear implica em projetar sistemas com respostas altamente não-lineares. Uma vez que são os elétrons os responsáveis por esta resposta, devem existir elétrons prontamente disponíveis, um caminho para eles se deslocarem e uma maneira de lá chegarem. Desta forma, moléculas orgânicas são materiais muito úteis para óptica não-linear (ONL), apresentando aplicações em fotônica, biossensores e sondas para fluorescência induzida de dois fótons [53-55].

O engrandecimento por ressonância dificulta a comparação direta entre hiperpolarizabilidades medidas em diferentes comprimentos de ondas. Compostos com pequena diferença estrutural podem ter grandes diferenças de hiperpolarizabilidade devido ao deslocamento das bandas e a avaliação das características não lineares de um composto pode ser bastante ilusória. Uma maneira usual de contornar esse problema é usar a correção para a ressonância proposta por Oudar e Chemla [56]. Esta correção parte do princípio de que a maior contribuição por ressonância é causada pela banda mais próxima e acima da energia do segundo harmônico. O modelo proposto divide a hiperpolarizabilidade em dois termos: a contribuição de dipolo (β_0) e a contribuições do engrandecimento ressonante, de acordo com a expressão:

$$\beta_{CT} = \beta_0 F(\omega) \quad (\text{Eq. 12})$$

onde

$$F(\omega) = \frac{\omega_0^4}{(\omega_0^2 - \omega^2) [(\omega_0^2 - (2\omega)^2)]} \quad (\text{Eq. 13})$$

é o termo que contém a contribuição do engrandecimento ressonante. Nesta expressão, ω_0 é a frequência angular da ressonância molecular e ω é a energia da excitação. A energia do segundo harmônico está representada por 2ω .

Em princípio, a aplicação desse modelo é restrita, por levar em conta somente dois níveis, porém ele tem sido amplamente utilizado na literatura, inclusive para corrigir o engrandecimento por ressonância em moléculas que não se caracterizam pela transferência de carga. A aplicação pode ser problemática nos casos em que há sobreposição de bandas. Um dos motivos para a sua popularidade é provavelmente a falta de um modelo mais adequado.

O valor de β_0 pode ser estimado a partir do momento de dipolo do estado excitado e do momento de dipolo da transição com o uso da seguinte expressão [57]:

$$\beta_0 = \frac{3\Delta\mu_{0,1}|\mu_{10}|}{(\hbar\omega_0)^2} \pi r^2 \quad (\text{Eq. 14})$$

onde $\hbar\omega_0$ é a energia do máximo da ressonância, $(\Delta\mu_{0,1})$ é a diferença entre os momentos de dipolo do estado excitado e fundamental e μ_{10} é o momento de dipolo da transição $0 \rightarrow 1$.

Então, a Eq.11 pode ser reescrita como,

$$\beta = \beta_{ad} + \beta_0 F(\omega) \quad (\text{Eq. 15})$$

Nas situações em que β_{ad} é desprezível, a Eq.15 pode ser usada em conjunto com as Eqs. 13 e 14 para estimar o valor da primeira hiperpolarizabilidade a partir dos espectros de absorção. Os valores de $\hbar\omega_0$ e μ_{10} são obtidos do máximo de absorção e da área sob a curva da banda, respectivamente. O parâmetro $\Delta\mu_{0,1}$ pode ser calculado a partir do índice de refração e do deslocamento relativo das bandas em diferentes solventes. Este

método de medida indireta da primeira hiperpolarizabilidade é denominado de solvatocromismo, embora este termo tenha um sentido mais amplo [57].

Os benzazóis, quando devidamente funcionalizados com grupos doadores (D) e aceptores (A) de elétrons, também apresentam propriedades desejáveis para aplicações no campo da ONL, pois são termo e fotoestáveis, têm um caminho de conjugação entre estes grupamentos e, principalmente possuem boa rigidez estrutural proveniente da ligação de hidrogênio intramolecular [58,59].

1.5.2.1 Outras classes de moléculas que tendem a apresentar valores elevados de β

Embora as moléculas na configuração D- π -A apresentem alta hiperpolarizabilidade, existem outros tipos de moléculas com boas características não lineares. Entre estas está o grupo das moléculas octupolares, que não tem momento de dipolo no estado fundamental e nem de estado excitado [60]. Um exemplo é a *2,4,6-tris(stiril)-1,3,5-triazina*, citada por Quanyuan [61]. Essa característica assegura insensibilidade ao campo local produzido por diferentes solventes. Mas as hiperpolarizabilidades medidas em alguns compostos octupolares são bastante promissoras, com valores comparáveis a sistemas *push-pull*. Diferentemente dos campos eletrostáticos multipolares, não há um argumento que diga que a hiperpolarizabilidade diminui com o aumento da ordem de dipolo [44]. Ao contrário das moléculas *push-pull*, que por sua alta polaridade tendem a formar sólidos centro-simétricos, moléculas octupolares tem mais facilidade em solidificar em grupos de simetria diferentes.

1.5.2.1.1 Compostos mesoiônicos.

Os compostos mesoiônicos são classificados em duas categorias: tipo A ou B, considerando-se as suas características relativas à ligação e reatividade

química [62-64]. Como propriedades gerais, podemos citar a sua estabilidade química, o ponto de fusão alto, a formação de cristais e um comportamento de par iônico em solução. Assim, essas moléculas orgânicas assemelham-se aos sistemas iônicos [62].

Morley [65] foi o primeiro a investigar as propriedades ópticas não lineares de compostos mesoiônicos. Porém as magnitudes obtidas de β para as fenilsidnonas, através da metodologia semi-empírica da soma sobre os estados (SOS), não são elevadas. Moura e colaboradores vem estudando séries de compostos mesoiônicos, observando elevados valores de primeira hiperpolarizabilidade (AM1/TDHF) para diferentes sistemas baseados em estruturas mesoiônicas [62,64].

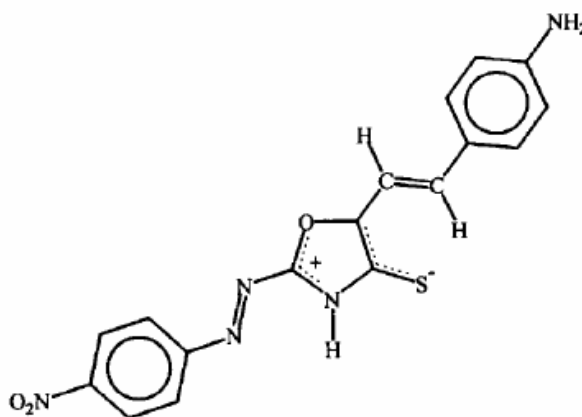


Figura 8. Sistema doador-receptor com ponte contendo um anel mesoiônico.

1.6 Efeitos não-lineares

1.6.1 Geração de segundo harmônico (GSH) [41b,44,49].

Uma descrição simples da geração do segundo harmônico é apresentada a seguir,

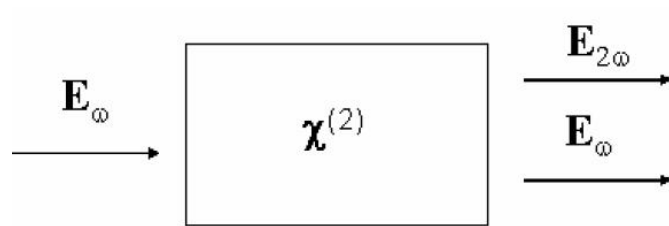


Figura 9. Feixe fundamental entrando em um material não-linear. Na saída, são obtidos um feixe fundamental e seu segundo harmônico [44].

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 $\mathbf{P}^{(2)}$ 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, LC, 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 as ondas fundamental e SH se propagam através do material não-linear na condição de não-casamento de fase, a potência do SHG oscila ao longo do comprimento do material não-linear.

1.6.2 Espalhamento hiper-Rayleigh em solução

As não linearidades de segunda ordem são fenômenos relacionados com a susceptibilidade $\chi(2)$, tal como expresso na Eq. 9. A análoga microscópica de $\chi(2)$ é β , Eq. 10, a primeira hiperpolarizabilidade, também chamada de polarizabilidade de segunda ordem, ou ainda, de susceptibilidade microscópica de segunda ordem. A relação entre $\chi(2)$ e β inclui a densidade do meio (N) e os fatores de correção do campo local na frequência fundamental ($f(\omega)$) e no segundo harmônico ($f(2\omega)$):

$$\chi_{ijk}^{(2)} = f^2(\omega)f(2\omega)N\beta_{ijk} \quad (\text{Eq. 16})$$

Os efeitos de ordem par não são permitidos em meios com inversão de simetria. Este fato, em princípio, reduz as possibilidades de quantificar a primeira hiperpolarizabilidade a partir da susceptibilidade. Para gerar o segundo harmônico e determinar $\chi(2)$, é necessário obter um cristal sem simetria de inversão do composto a ser estudado. Isto nem sempre é possível, pois já foi observado que cerca de 75% dos compostos não quirais cristalizam na forma centro-simétrica [66]. Além do crescimento, são necessários o corte e polimento para obter as condições de casamento de fase e gerar o segundo harmônico. A medida acurada da potência de excitação e do segundo harmônico é crítica neste tipo de experimento [67]. Outro requisito é a transparência do cristal no comprimento de onda do bombeio e do segundo harmônico. Todo esse processo é demorado e oneroso. Por isso, métodos mais práticos e rápidos para determinar a qualidade de um novo composto foram desenvolvidos [41b,49].

1.7 Fundamentos da Mecânica Quântica [68,69]

Na Mecânica Clássica, quando se conhece o estado presente de um sistema, pode-se prever o seu estado futuro. Do ponto-de-vista Mecânico-Quântico, o Princípio da Incerteza de Heisenberg mostra que não é possível determinar simultaneamente a posição e velocidade exata de uma partícula microscópica, nem quaisquer parâmetros correlacionados. Uma decorrência disso é que cada estado possui uma função de onda característica.

Aproximações propostas para a Mecânica Quântica foram fundamentais para o seu avanço, na descrição tanto de átomos como de molécula. Para descrever o estado de um sistema mecânico-quântico é preciso que a *função de onda* ou *função de estado*, Ψ , do sistema esteja definida, ou haja uma forma conhecida de derivá-la, pois a função de onda contém todas as informações possíveis sobre um sistema. Como o estado, em geral, mudará com o tempo, Ψ é também uma função do tempo. Para uma partícula, em uma dimensão espacial, tem-se $\Psi = \Psi(x,t)$.

O estado futuro de um sistema Mecânico-Quântico, com seu estado presente conhecido, pode ser determinado pela seguinte equação dependente do tempo,

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t) \Psi(x,t) \quad (\text{Eq. 17})$$

O conceito de função de onda temporal foi proposto em 1926 pelo Físico Erwin Schrödinger. Essa equação contém a primeira derivada da função de onda com relação ao tempo e permite calcular a função de onda futura em um determinado tempo, se a função de onda no tempo t_0 for conhecida.

A equação de Schrödinger independente do tempo, mais aplicada na descrição de problemas químicos, pode ser facilmente derivada da Eq. 17. Para tal, é necessário restringir-se à situação especial onde a energia potencial V não é uma função do tempo, mas sim dependente apenas das coordenadas espaciais.

1.7.1 Métodos semi-empíricos [68-72]

Os métodos semi-empíricos utilizam-se dos fundamentos da Mecânica Quântica. No entanto, certas integrais são substituídas por dados espectroscópicos ou por parâmetros físicos, como as energias de ionização, o que permite anular ou minimizar a importância de certas integrais.

Os primeiros métodos desta classe eram baseados na aproximação do elétron π , isto é, apenas os elétrons π eram considerados explicitamente. Como exemplos deste conjunto de metodologias tem-se o método do elétron livre (FEMO), o método de Hückel (HMO) e o método de Pariser-Parr-Pople (PPP). Posteriormente, os métodos semi-empíricos tornaram-se mais gerais, sendo aplicados a moléculas de qualquer natureza. Dentro dessa nova linha de desenvolvimento, existem principalmente duas ramificações, os métodos de Pople e os de Dewar. A distinção entre métodos de Pople e Dewar está relacionada à forma de parametrização. Nas aproximações de Pople e colaboradores, os parâmetros são ajustados de forma a reproduzir valores de propriedades moleculares determinadas através de cálculos *ab initio*, enquanto nos métodos de Dewar a parametrização é feita utilizando valores experimentais das propriedades de referência.

Nas aproximações semi-empíricas modernas (vertente de Dewar), apenas os elétrons de valência são considerados explicitamente. Como os métodos semi-empíricos foram desenvolvidos, inicialmente, para estudo de moléculas orgânicas contendo apenas átomos do primeiro período (Li-Ne), a base de funções era constituída 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.

São inúmeros os métodos semi-empíricos [68-72].

1.7.2 Interação de Configurações [69]

Originalmente, os métodos da Química Quântica desenvolveram-se a partir das equações de Hartree-Fock (HF) [68-70]. No entanto, o método de HF negligencia a interdependência dos movimentos eletrônicos. Correções pós-HF têm sido propostas no sentido de corrigir essa deficiência. 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 denominado como *Interação de Configurações (CI)* é um dos métodos que consideram o efeito da correlação eletrônica na função de onda de HF, de modo a fornecer informações acerca dos estados eletrônicos de um sistema. Nessa metodologia, os orbitais moleculares (OM) ocupados e desocupados são descritos e utilizados na construção da função de onda Ψ_{el} , a qual representa a configuração do sistema como sendo uma combinação linear das funções que caracterizam cada uma das possíveis configurações

$$\Psi_{el} = \sum_i a_i \phi_i \quad (\text{Eq. 18})$$

onde os coeficientes a_i são obtidos utilizando o método variacional.

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 (= número de OM), o número de configurações possíveis a é proporcional a b^m . Uma CI completa é, portanto, restrita a sistemas pequenos e a funções base de atômica 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.

1.7.3 Teoria do Funcional da Densidade [69,73-75]

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tornou-se, nas últimas décadas, um importante método 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 são, agora, tratados utilizando-se a DFT, o que possibilita, em alguns casos, melhores acordos com os dados experimentais disponíveis. Parte deste atrativo da DFT está no fato de que sistemas, de tamanho moderado a 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 correlacionados tradicionais, como teoria de perturbação e *coupled cluster*. O desenvolvimento de funcionais de troca-correlação mais precisos e de algoritmos eficientes de integração numérica tem impulsionado o desenvolvimento dessa teoria. A eficiente implementação da DFT em vários pacotes de cálculos de estrutura eletrônica, contribuiu de forma significativa para a popularização e expansão do uso da DFT no estudo de problemas de interesse químico.

1.7.4 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo [76-79].

O tratamento não-relativístico de problemas mecânico-quânticos, requer, em princípio, a solução completa da Equação de Schrödinger dependente do tempo, Eq. 19, ou no caso estacionário, Eq.20,

$$\hat{H}(r_1, \dots, r_N t) \Psi(r_1, \dots, r_N t) = i \hbar \frac{\partial \Psi(r_1, \dots, r_N t)}{\partial t} \quad (\text{Eq. 19})$$

$$\hat{H}(r_1, \dots, r_N) \Psi(r_1, \dots, r_N) = E \Psi(r_1, \dots, r_N) \quad (\text{Eq. 20})$$

Esta, não é tarefa fácil, mesmo para um caso estacionário, para um sistema de poucos elétrons. Resolvê-la para o caso dependente do tempo

passa a ser uma tarefa ainda mais difícil, sobretudo considerando-se as dificuldades inerentes à correlação eletrônica. Em virtude disso, inúmeros modelos e aproximações têm sido propostos ao longo do tempo, com o intuito de contornar essas dificuldades.

A Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT) é um exemplo de caso bem-sucedido. Esta, é uma extensão da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), com fundamentações conceituais e computacionais análogas. As necessidades que fizeram a DFT se tornar importante no tratamento de sistemas estacionários também fizeram com que sua versão dependente do tempo se desenvolvesse de forma tão rápida [76-78]. É uma abordagem extremamente poderosa na investigação de propriedades e dinâmica de sistemas de muitos corpos na presença de potenciais dependentes do tempo, tais como os campos magnético e elétrico. Pela aplicação desta teoria sobre moléculas e sólidos é possível a obtenção de informações tais como propriedades dependentes da relação entre frequência e resposta, espectros de fotoabsorção e energias de excitação. Esta última é a aplicação mais popular da TDDFT. Esses cálculos estão baseados no fato de que a resposta linear dependente da frequência de um sistema finito com respeito a uma perturbação dependente do tempo possui polos discretos sobre os valores exatos das energias de excitação de um sistema não-perturbado. Em termos do esquema de Kohn-Sham, a resposta linear exata pode ser expressa como a densidade de resposta linear de um sistema isolado, sem interações com outros, com relação a uma perturbação efetiva. As diferenças entre os autovalores referentes aos orbitais do estado fundamental de Kohn-Sham envolvidos entram no formalismo como uma primeira aproximação às energias de excitação, sendo sistematicamente modificadas no sentido das energias de excitação verdadeiras [73,78].

A fundamentação formal da TDDFT vem do teorema de Runge e Gross (RG) [78,79], desenvolvido em 1984, análogo dependente do tempo do teorema de Hohenberg-Kohn (HK), desenvolvido em 1964 [74]. O teorema de RG mostra que, para certa função de onda inicial, há um único mapeamento entre o potencial externo dependente do tempo de um sistema e sua densidade dependente do tempo. Isto implica que uma função de onda de muitos corpos,

dependente de $3N$ variáveis, é equivalente à densidade, a qual depende apenas de três, e que todas as propriedades de um sistema podem então ser determinadas apenas a partir do conhecimento da densidade. Diferente da DFT, não há um princípio geral de minimização na mecânica quântica dependente do tempo.

A TDDFT vem se tornando mais e mais abrangente, tendo sido utilizada no estudo de uma grande variedade de sistemas e fenômenos.

1.8 Modelos de solvatação

1.8.1 Modelos contínuos de solvente [80-86]

Modelos contínuos de solvente (MCS) são utilizados como ferramentas para a modelagem de soluções líquidas que consideram o solvente como um contínuo de constante dielétrica uniforme. A diferença entre os modelos contínuos é a definição da cavidade em que se insere o soluto.

O modelo de Onsager considera que o soluto ocupa uma cavidade esférica de raio a no solvente, que é por sua vez representado por uma constante dielétrica ϵ . O campo que age sobre uma molécula pode ser decomposto em um campo de cavidade G e em um campo de reação R . O primeiro depende da forma da molécula (que é aproximada para uma esfera) e é proporcional à intensidade do campo externo, ou seja, à polaridade do solvente. O segundo mede o campo elétrico que age sobre o dipolo (soluto) como o resultado de deslocamentos elétricos induzidos pela própria presença, dependendo, portanto da orientação instantânea da molécula.

O PCM utiliza um modelo quântico para descrever o soluto; o potencial da superfície é determinado por diferenciação numérica e a sua interação com o solvente é computada de maneira auto-consistente. A cavidade da molécula é definida por meio de esferas atômicas de raio proporcional ao raio de van der Waals de cada átomo [80-82].

O COSMO é um modelo de solvatação contínuo (MSC) com formato da molécula, i.e., uma superfície de contorno com o formato da molécula estudada

é construída entre esta e o meio dielétrico circundante, 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 [83-85].

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 [86]. Acidentalmente, a escolha do COSMO resulta em um fator de escala $f(\varepsilon)$ cuja forma é exatamente a usada nos estudos empíricos de efeitos solvatocrômicos,

$$f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon - 1/2} \quad (\text{Eq. } 21)$$

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 ($\varepsilon \approx 80$), 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 [87].

1.9 Referências Bibliográficas

1. Davis, K. C. M. *In: Molecular Association, R. Foster (Ed.)*, Vol, 1, Academic Press, London, **1975**, 157.
2. Brackmann, U. *In: Lambdachrome Laser Dyes*, Lambda Physik, GmbH, **1986**.
3. Gilbert, A., Baggot, J. *In: Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1991**.
4. Bos, F. *Appl. Optics*. 20, 3553, **1981**.
5. Harris D. C. and Bertolucci M. D., *In: Symmetry and Spectroscopy – An Introduction to Vibrational and Eletronic Spectroscopy*, New York: Dover, **1989**.
6. Wayne, R. P. *In: Principles and Applications of Photochemistry*, Oxford Science Publications, Oxford, **1988**.
7. Condon E., *In: A Theory of Intensity Distribution in Band Systems*. *Phys. Rev.* 27, 640, **1926**.
8. Condon E., *Phys. Rev.* 32, 858, **1928**.
9. Roundhill, D.M. *In: Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes, Modern Inorganic Chemistry*, John P. Fackler, Jr. (Ed.), Plenum Press, New York, **1994**.
10. Lakowicz, J. R. *In: Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2^a ed., **1999**.
11. Painelli, A., Terenziani, F. *Chem. Phys. Lett.*, 312, 211, **1999**.
12. a) Kamlet, M. J.; Abboud, J. L. M.; Taft, R. W. *Progr. Phys. Org. Chem.*, **1981**, 13, 485. b) Kamlet, M. J. Aboud. J. L. M.; Taft, R. W. *J. Am. Chem. Soc.*

1977, 99, 6027. c) Abboud, J. L. M.; Kamlet, M. J.; Taft, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8325.

13. Setúbal, C. A. *In: Procura por novos fotossensibilizadores para uso em Terapia Fotodinâmica*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, **2007**.

14. Dimroth, K.; Reichardt, C.; Siepmann, T.; Bohlmann, F., *Liebigs Ann. Chem.* 727, 93, **1969**.

15. Ewing, G. W. *In: Métodos Instrumentais de Análise Química*, vol.1, Edgard Blücher, São Paulo, **1972**.

16. Jaffé, H.; Orchin, M. *In: Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley, New York, 4^a ed. **1966**.

17. Beer, A., *Ann. Physik. Chem*, 86, 78, **1852**.

18. Rohatgi-Mukherjee, K. K., *In: Fundamentals of Photochemistry*. New Delhi: Wiley Eastern Limited, **1992**.

19. Turro, N. J. *In: Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, USA **1991**.

20. Metzler D. E., *In: Biochemistry – The Chemical Reactions of Living Cells*, New York: Elsevier, **2003**.

21. Lerosen, A. L.; Reid, C. E. *J.Chem. Phys.*, 20, 233, **1952**.

22. Coelho, Paulo J., Carvalho, Luis M., Fonseca, A. Maurício C., Raposo, M. Manuela M., *Tetrahedron*, 47, 3711, **2006**.

23. Suppan, P. *J. Photochem. Photobiol. A*, 50,293,**1990**.

- 24.** a) Mataga, N.; Kaifu, Y.; Koizumi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, 29,465. b) Von Lippert, E. Z. *Eletrochem.* **1956**, 61, 962. c) Weigang, O. E.; Wild, D. D. *J. Phys. Chem.* **1962**, 37, 1180.
- 25.** Reichardt, C., *Chem. Rev.* 94, 2319, **1994**.
- 26.** a) Kamlet, M. J., Solomonovici, A., Taft, R. W., *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3734, **1979**; b) Kamlet, M. J., Abraham, M. H., Abboud, J. L. M., Taft, R. W., *J. Org. Chem.*, 48, 2877, **1983**.
- 27.** Ewing, G. W., *In: Métodos Instrumentais de Análise Química*, vol I, Edgard Blücher Ltda, São Paulo **1972**.
- 28.** a) Yesodha, S. K., Sadashiva Pillai, C. K., Tsutsumi, N., *Prog. Polym. Sci.*, 29, 45, **2004**; b) Oudar, J. L., *The Journal of Chemical Physics*, 67, 446, **1977**.
- 29.** Kanis, D. R., Ratner, M. A., Marks, T. J., *Chem. Rev.*, 94, 195, **1994**.
- 30.** Mishima, E., Miyakita, Y., Yu, Q.-K., Nakabayashi, S., *J. Chem. Phys.*, 117, 4016, **2002**.
- 31.** Mendes, P. J., Prates Ramalho, J. P., Candeias, A. J. E., Robalo, M. P., Garcia, M. H., *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 729, 109, **2005**.
- 32.** Cerqueira, N. M. F. S. A., Oliveira-Campos, A. M. F., Coelho, P. J., Melo de Carvalho, L. H., Samat, A., Guglielmetti, R., *Helv. Chim. Acta*, 85, 442, **2005**.
- 33.** Benková, Z., Černušák, I., Zahradník, P., *Struct. Chem.*, 17, 287, **2006**.
- 34.** Jeewandara, A. K., Nalin de Silva, K. M., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 686, 131, **2004**.

- 35.** Champagne, B.; Kirtman, B., *In: Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Ed. H. S. Nalwa: Nonlinear Optical Material, Academic Press, **2001**.
- 36.** Mançóis, F., Rodriguez, V., Pozzo, J.-L., Champagne, B., Castet, F., *Chem. Phys. Lett.*, 427, 153, **2006**.
- 37.** 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., Oliveira-Campos, A. M. F., Fonseca, A. M., Rodrigues, Lígia M., Nkeonye, P. O., Hrdina, R. *J. Photochem. Photobiol., A*, 199, 23, **2008**.
- 38.** a) Shen, Y.R. *In: The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley, New York, **1984**; b) Champagne, B., Kirtman, B., *In: Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, (H. S. Nalwa, Ed.), v.9, *Academic Press*, **2001**.
- 39.** Stegeman, G. I.; Krijnen, G. J. M.; Torruelas, W. E.; Hoekstra, H. J. W. M.; Lambeck, P. V., *J. Quant. Elect.*, 32, 729, **1996**.
- 40.** Resende, S. M. *In: A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Editora da UFPE, Recife, **1996**.
- 41.** De Boni, L., *In: Não Linearidades ópticas em azocompostos*, Tese de Doutorado, USP, Instituto de Física de São Carlos, **2004**.
- 42.** Machado, A. E. H., Rodrigues, L. M., Gupta, S., Oliveira-Campos, A. M. F., Silva, A. M. S., *J. Mol. Struct.*, 738, 239, **2005**.
- 43.** Raposo, M. Manuela M., Fonseca, A. Maurício C., Kirsch, G. *Tetrahedron*, 60, 4071, **2004**.
- 44.** Boyd, R. W., *In: Nonlinear Optics*, 3rd ed., Elsevier/Academic Press, New York, **2008**.

- 45.** Maiman, T. H., *Nature*, 187, 493, **1960**.
- 46.** Franken, P. A., Weinreich, G., Peters, C. W. *Phys. Rev. Lett.*, 7, 118, **1961**.
- 47.** Pappenfus, T. M., Burand, M. W., Janzen, D. E., Mann, K. R., *Org. Lett.* 5, 1535, **2003**.
- 48.** Rodembush. F. S., *In: Síntese, caracterização e estudo fotofísicos de heterocíclis fluorescentes por ESIPT e suas aplicações na preparação de novos materiais*. Tese de doutorado. UFRGS, **2005**.
- 49.** Franzen, P.L. *In: Desenvolvimento e aplicação da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh com trem de pulsos*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, IFSC, **2008**.
- 50.** Pérez-Moreno, J. *In: Theoretical and Experimental Characterization of the first Hyperpolarizability*. PhD Dissertation, Washington State University, USA, **2007**.
- 51.** Cheng, L.T., Tam, W., Marder, S.R., Stiegman, A.E., Rikken, G., Spangler, C.W., *J. Phys. Chem.*, 95, 10643, **1991**.
- 52.** Nalwa, H. S., Miyata, S. *In: Nonlinear optics of organic molecules and polymers*. Boca Raton: CRC Press; **1997**.
- 53.** Shear, J. B. *Anal. Chem.*, 71, 598, **1999**.
- 54.** Delaire, J. A. Nakatani, K. *Chem. Rev.*, 100, 1817, **2000**.
- 55.** Bhawalkar, J. D., He, G. S., Prasad, P. N. *Rep. Prog. Phys.*, 59, 1041, **1996**.
- 56.** Oudar, J. L., Chemla, D. S. *J. Chem. Phys.*, 66, 2664, **1977**.

- 57.** Bosshard, C., Knopfle G., Pretre, P., *J. Appl. Phys.*, 71, 1594, **1992**.
- 58.** Xiao, D.; Zhang, G.; Wang, H.; Tang, G.; Chen, W. *J. Non-linear Opt. Phys. Mat.*, 9, 309, **2000**.
- 59.** Castaldo, A., Centore, R., Peluso, A., Sirugo, A., Tuzi, A., *Struct. Chem.* 13, 27, **2002**.
- 60.** Clays, K., Hendrickx E., Triest M., Persoons A., *J. Mol. Liq.*, 67, 133, **1995**.
- 61.** Quanyuan, H. *In: Synthesis, Characterization and NLO Properties of Octupolar Molecules*. The Hong Kong University of Science and Technology Library, **2005**.
- 62.** Moura, G. L. C., *In: Anéis Meso-iônicos como Eficientes Pontes Assimétricas em Moléculas Para Óptica Não-Linear*. Dissertação de Mestrado, UFPe, **1996**.
- 63.** Moura, G. L. C., Simas, A. M., Miller, J., *Chem. Phys. Lett.*, 639, 257, **1996**.
- 64.** Silva, A. M. S., da Rocha, G. B., Menezes, P. H., Miller, J., Simas, A. M., *J. Braz. Chem. Soc.*, 16, 583, **2005**.
- 65.** Morley, J. O., *J. Phys. Chem.*, 99, 1923, **1995**.
- 66.** Goovaerts, E., Wenseleers W. E., Garcia M. H., Cross, G. H., Design and characterization of organic and organometallic molecules for second order nonlinear optics. *In: Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices. Vol. 9: Nonlinear Optical Materials*. Burlington, MA: Academic Press, 127, **2004**.
- 67.** Zhang, C.-Z., Lu, C. G., Zhu, J., Lu, G.Y., Wang, X., Shi, Z. W., Liu, F., Cui, Y. P., *Chem. Mat.*, 18, 6091, **2006**.

- 68.** Levine, I. N. *In: Quantum Chemistry, Prentice-Hall International, Inc.*; 4a Ed., **1991**.
- 69.** Morgon, N. H., Coutinho, K. (Eds.), *In: Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Editora Livraria da Física, São Paulo, **2007**.
- 70.** Santos, H. F., Rocha, W. R., *In: Fundamentos de Modelagem Molecular. XVI Encontro Regional da SBQ*. Uberlândia, **2000**.
- 71.** AMPAC with Graphical User Interface, Version 8.16.5, Semichem, Inc., Shawnee Mission, USA, 2005.
- 72.** MOPAC 2009, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net)
- 73.** Koch, W., Holthausen, M. C., *In: A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd ed., Willey-VCH, **2001**.
- 74.** Hohenberg, P., Kohn, W., *Phys. Rev. B*, 136, B864, **1964**.
- 75.** Kohn, W., Sham, J. L., *Phys. Rev.*, 140, A1133, **1965**.
- 76.** Marques, M. A. L. *In: Time-dependent Density Functional Theory*. Springer, **2006**.
- 77.** Appel, H., Gross, E. K. U., Static and Time-Dependent Many-Body Effects via Density-Functional Theory. *In: Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms*. J. Grotendorst, D. Marx, A. Muramatsu, eds., John von Neumann Institute for Computing, NIC Series, v. 10. p. 255-268, **2002**.
- 78.** a) Gross, E. K. U., Ullrich C. A., Gossman, U. J. *In: Density Functional Theory*. (E. K. U. Gross and R. M. Dreizler, eds.). Plenum Press, New York, **1995**; b) Casida, M. E., Jamorski, C., Bohr, F., Guan, J., e Salahub, D. R. *In:*

Theoretical and Computational Modeling of NLO and Electronic Materials. (S. P. Karna and A. T. Yeates, eds.). ACS Press, Washington, **1996**.

79. Runge, E., Gross, E. K. U., *Phys. Rev. Lett.*, 52, 997, **1984**.

Hohenberg, P.; Kohn, W. (1964). "Inhomogeneous electron gas". *Phys. Rev.* **136** (3B): B864–B871.

80. Foresman, J. B. and Frisch, A. E. *In: Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods.* 2 ed.; Gaussian, **1996**.

81. Tomasi, J., Menucci, B., Cammi, R., *Chem. Rev.*, 105, 2999, **2005**.

82. Gaussian 03 – User's Reference. Gaussian, Inc., **2005**.

83. Klamt, A., *J. Phys. Chem.*, 100, 3349, **1996**.

84. Baroni, V., Cossi, M., *J. Phys. Chem.*, 102, 1995, **1998**.

85. Klamt, A., Schüürmann, G., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 799, **1993**.

86. Klamt, A., *J. Phys. Chem.*, 100, 3349, **1996**.

87. Dolney, D. M., Hawkins, G. D., Winget, P., Liotard, D. A., Cramer, C. J., Truhlar, D. G., *J. Comput. Chem.*, 21, 340, **2000**.

Capítulo 2

OBJETIVO

Caracterizar do ponto-de-vista experimental e teórico dois compostos fotoativos que apresentam potencial para aplicação no desenvolvimento de dispositivos de óptica não-linear.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Os compostos caracterizados neste trabalho, 1- (3",4",5"-trimetóxiifenil) - 2-(2'-tienil) – 5 – (4"-nitrofenilazo) pirrol (**Composto 1**), e 5"-dicianovinil-2-piperidino-2,2': 5',2"-tertiofeno (**Composto 2**), Figuras 4 e 5, foram gentilmente cedidos pela Profa. Dra. Maria Manuela M. Raposo, da Universidade do Minho, Portugal [1-4].

O presente estudo faz parte de colaborações científicas envolvendo o LAFOT e o Centro de Química da supra-referida Universidade.

3.1 Solventes

Neste trabalho, foram empregados solventes de diferentes naturezas e procedências, conforme listados a seguir.

Tabela 4. Procedência, natureza e pureza dos solventes utilizados.

Solvente	Natureza	Procedência	Pureza
2-propanol	Prótico	Vetec	UV/HPLC
1-propanol	Prótico	Isofar	P.A
Etanol	Prótico	Vetec	UV/HPLC
Metanol	Prótico	Vetec	UV/HPLC
Acetonitrila	Aprótico polar	Vetec	UV/HPLC
DMSO	Aprótico polar	Vetec	UV/HPLC
N,N DMF	Aprótico polar	Vetec	UV/HPLC
Clorofórmio	Aprótico apolar	Vetec	UV/HPLC
1-butanol	Prótico	Vetec	P.A

Tolueno	Aprótico apolar	Vetec	P.A.
Clorobenzeno	Aprótico apolar	Isofar	P.A

Os solventes foram utilizados sem purificação prévia, a não ser a acetonitrila e o N,N-DMF, que necessitaram sofrer um tratamento com CaCl_2 a fim de eliminar água e outros interferentes.

3.2 Medidas espectrofotométricas e fluorimétricas.

Os espectros de absorção na região do UV/VIS, de excitação e de emissão foram obtidos respectivamente por um espectrofotômetro SHIMADZU UV-2501 PC com resolução de 2 nm, e um espectrofluorímetro HITACHI F-4500, com as fendas de excitação e emissão ajustadas para 2,5 mm.

As medidas de fluorescência foram realizadas à temperatura ambiente e a 77 K para soluções preparadas em álcool etílico absoluto. A lâmpada de excitação, de xenônio, foi operada a 950 V, e a velocidade de varredura foi ajustada para 240 nm min^{-1} .

3.3 Estimativa da absorvidade molar dos compostos estudados.

A estimativa da absorvidade molar dos dois compostos em estudo foi obtida para alguns dos solventes relacionados na Tabela 4. O procedimento para a medida deste coeficiente foi o seguinte:

Foi utilizada uma micro balança Sartorius com precisão de $3 \mu\text{g}$, para a pesagem dos compostos para o preparo das soluções-mães, em metanol, cujas concentrações foram da ordem de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, em balões de 10 mL. As soluções empregadas nas medidas foram preparadas por diluição, usando o solvente adequado. Todas as diluições foram feitas em balões de 10 mL com concentrações finais da ordem de $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. A linearidade dos pontos, nas

medidas, foi em média da ordem de 0,9953 sendo os coeficientes de absorvidade molar dos compostos obtido a partir do coeficiente linear das retas.

3.4 Cálculos Mecânico Quânticos.

Os compostos estudados no presente trabalho tiveram suas estruturas otimizadas pelo emprego de método da Teoria do Funcional de Densidade [5]. As otimizações foram feitas para quatro situações:

- Estruturas isoladas;
- Clusters envolvendo o composto sob estudo com moléculas discretas de solvente;
- O composto sob estudo 'imerso' em um contínuo dielétrico, através do método PCM;
- Clusters envolvendo o composto sob estudo e moléculas discretas de solvente, 'imersos' em um contínuo dielétrico.

Em todos os casos, o funcional híbrido B3LYP [5,6] e o conjunto de bases atômicas 6-31G(d) foram empregados.

Os cálculos envolvendo modelo de contínuo dielétrico basearam-se no método PCM [7]. O solvente foi descrito apenas pela inclusão do nome do solvente na linha de comando (**SCRF=(PCM,nome do solvente)**), no caso de solventes pré-definidos no pacote computacional empregado, ou, no caso de solventes não-parametrizados, inserindo-se parâmetros relativos ao solvente após a definição dos parâmetros estruturais, além da palavra-chave 'read' na linha de comando (**SCRF=(PCM,read)**). Além das estruturas otimizadas, o momento de dipolo de cada um dos sistemas estudados foi estimado a partir da otimização.

Para cada uma das quatro situações anteriormente abordadas, cálculos de espectro de excitação foram simulados. Empregou-se a abordagem dependente do tempo da Teoria do Funcional de Densidade (TD-DFT) [5,8] e o funcional híbrido B3LYP [5,6], tanto para as estruturas isoladas, como para as solvatadas, partindo-se sempre das estruturas previamente otimizadas. Neste

caso, empregou-se o conjunto de bases atômicas 6-31G(d,p). Os cálculos TD-DFT foram feitos para de 3 a 25 estados excitados singlete.

A otimização do primeiro estado excitado dos compostos sob estudo foi feita empregando-se o método CIS (Interação de Configurações) [9]. No entanto, esse cálculo só foi feito para os compostos ‘imersos’ em metanol (**PCM, metanol**). O conjunto de bases atômicas empregado foi o 6-31G(d). 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.

Cada uma dessas abordagens foi efetuada empregando-se o pacote computacional Gaussian 03W (Version 6.1, Revision-D.01-SMP) [10]. A visualização dos resultados pode ser feita empregando-se o pacote computacional GaussView 4.1.2 [11].

Os parâmetros ONL foram calculados a partir do pacote computacional AMPAC 8.16.5 [12,13] empregando-se o hamiltoniano semi-empírico PM3 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) [12,14]. As seguintes palavras-chave foram empregadas no cálculo dos parâmetros ONL:

- **MPG**: Fornece dados de grupo pontual para critérios múltiplos;
- **MPGCRT**: Define o nível de tolerância a ser assumido no cálculo do grupo pontual da molécula. O valor padrão é 0,1. Adotou-se 0,00100 em todos os cálculos durante este trabalho;
- **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. Magnitude do campo elétrico aplicado: 0.00100 (au), ou 0.05142 (V/cm)

– A subrotina 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,

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} \alpha_{\lambda\lambda} = \frac{1}{3} (\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ}) \quad (\text{Eq. 22})$$

a Polarizabilidade possui as seguintes unidades SI: $C \cdot m^2 \cdot V^{-1} = A^2 \cdot s^4 \cdot kg^{-1}$. No entanto, ela é usualmente expressa como “volume de polarizabilidade”, com unidades de cm^3 ou em $\text{\AA}^3 = 10^{-24} cm^3$. 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. Polarizabilidades em diferentes direções podem ser distinguidas ao menos em princípio. Por exemplo, ao longo da ligação Cl – Cl, na molécula de Cl_2 , são denominadas “polarizabilidades longitudinais”, e na direção perpendicular à ligação, denominadas “polarizabilidades transversas”. No entanto, a polarizabilidade ao longo da ligação que une um dado substituinte importante ao resto da molécula é vista como um fator que influencia a reatividade química, características físicas importantes, etc. – em vista disso, uma parametrização nesse sentido tem sido proposta [15].

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, simplificados pelo processo de simetrização proposto por Kleinmann [16], pela aplicação desses na expressão a seguir,

$$\langle \beta \rangle = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2} \quad (\text{Eq. 23})$$

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

Boa parte desses cálculos foi feita em um conjunto de dezessete (17) Estações de Trabalho “clusterizadas”, dedicadas a aplicações da Mecânica Quântica à Química. Essas estações reúnem atualmente 69 núcleos de processamento de alto desempenho (processadores de 2,4 a 3,0 GHz), 107 GB de memória RAM DDR II 667 e 800 MHz, e 3 TB de capacidade de armazenamento. Os cálculos semi-empíricos foram efetuados em máquinas isoladas. Esse conjunto de máquinas faz parte da infraestrutura do LAFOT.

3.5 Referências Bibliográficas

1. Coelho, Paulo J., Carvalho, Luis M., Fonseca, A. Maurício C., Raposo, M. Manuela M., *Tetrahedron*, 47, 3711, **2006**.
2. Costa, S.P.G., Griffiths, J., Kirsch, G. E., Oliveira-Campos, A. M. F., *Annales de Quimica. Int. Ed.*, 94, 186, **1998**.
3. Raposo, M. Manuela M., Sousa, Ana M. R. C., Fonseca, A. Maurício C., Kirsch, G. *Tetrahedron*, 61, 8249, **2005**.
4. Raposo, M. Manuela M., Fonseca, A. Maurício C., Kirsch, G., *Tetrahedron*, 60, 4071, **2004**.
5. Koch, W., Holthausen, M. C., *In: A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd ed., Willey-VCH, **2001**.

6. a) Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648, **1993**; b) Lee, C. Yang, W. Parr, R. G., *Phys. Rev. B*, **37**, 785, **1988**.

7. Foresman, J. B. and Frisch, A. E. *In: Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. 2 ed. Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc., **1996**.

8. Marques, M. A. L. *In: Time-dependent Density Functional Theory*, Springer, **2006**.

9. Morgon, N. H., Coutinho, K. (Eds.), *In: Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Editora Livraria da Física, São Paulo, **2007**.

10. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, Jr., T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C. and Pople, J. A. *Gaussian 03 SMP*, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

11. GaussView, versão 4.1.2. Gaussian, **2006**.

12. AMPAC with Graphical User Interface, Version 8.16.5, Semichem, Inc., Shawnee Mission, USA, **2005**.

13. Dewar, M. J. S., Zoebish, E. G., Healy, E. F., Stewart, J. J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3902, **1985**.

14. a) Klamt, A., Schüürmann, G., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 799, **1993**; b) Klamt, A. *J. Phys. Chem.* 99, 2224, **1995**.

15. Jensen, L., Åstrand, P.-O., Osted, A., Kongsted, J., Mikkelsen, K. V., *J. Chem. Phys.*, 116, 4001, **2002**.

16. Kleinmann, D. A., *Phys. Rev.*, 126, 1977, **1962**.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Moléculas conjugadas tendem, geralmente, a possuir hiperpolarizabilidades muito maiores que as apresentadas pelas não-conjugadas, sugerindo uma contribuição predominante dos elétrons π deslocalizados [1-3].

Materiais baseados em sistemas orgânicos '*push-pull*' são conhecidos por exibir consideráveis respostas ópticas não-lineares (ONL) [1-5]. Isso os torna de grande interesse do ponto-de-vista tecnológico, sobretudo considerando-se a relativa facilidade em ajustar tais respostas mediante modificações químicas. Desse modo, o entendimento da relação estrutura-propriedade ONL dessas moléculas possui um papel crucial no '*design*' de novos materiais com propriedades ONL de interesse. Desse ponto-de-vista, a química teórica possui um importante papel, já que seu emprego tende a minimizar sínteses desnecessárias, mediante adequado planejamento [5,6].

Os sistemas orgânicos '*push-pull*' consistem de pontes polarizáveis usualmente baseadas em elétrons π deslocalizados, possuindo substituintes doadores e aceptores de elétrons em suas extremidades, resultando em sistemas altamente polarizáveis [1-4,7]. Esses sistemas satisfazem os requisitos de assimetria e deslocalização eletrônica, importantes para favorecer a transferência intramolecular de carga (TIC), resultando em propriedades ONL [1]. Os requisitos adicionais para sistemas orgânicos aplicados em processos ONL são transparência na faixa de comprimentos de onda da luz convertida, a fim de evitar sua reabsorção, e momento de dipolo considerável, de modo a facilitar a sua orientação sob condições de polarização de campo elétrico [4].

Em nível molecular, moléculas com propriedades ONL expressivas devem possuir [1]:

- (a) Estados excitados com energia muito próxima da do estado fundamental;

- (b) Forças de oscilador consideráveis para a transição eletrônica do estado fundamental para o excitado;
- (c) Diferença considerável entre os momentos de dipolo dos estados fundamental e excitado.

No presente capítulo, apresentamos os resultados da caracterização, com ênfase na aplicação de cálculos baseados em modelos da mecânica quântica, de dois compostos representantes de duas diferentes classes, com potencial aplicabilidade em fotônica.

4.1 Medidas espectroscópicas

A **Figura 10** apresenta os espectros de absorção em metanol dos compostos 1- (3",4",5"-trimetoxifenil) -2-(2'-tienil) - 5 - (4"- nitrofenilazo) pirrol (**1**) e 5"-dicianovinil-5-piperidino-2,2': 5',2"-tertiofeno (**2**) em metanol, na região espectral entre 300 e 800nm.

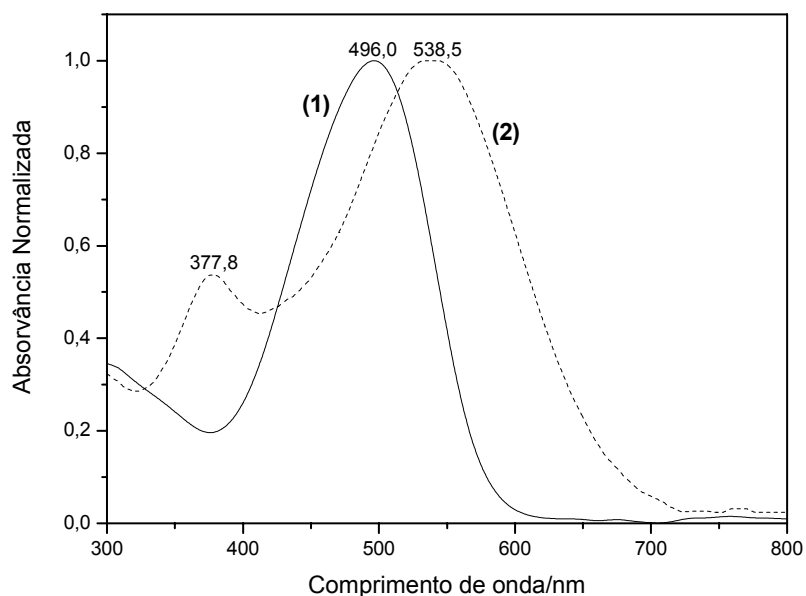


Figura 10. Espectro de absorção normalizado para os compostos 1- (3",4",5"-trimetoxifenil) -2-(2'-tienil) - 5 - (4"- nitrofenilazo) pirrol (**1**) e 5"-dicianovinil-2-piperidino-2,2': 5',2"-tertiofeno (**2**) em metanol.

Para o composto (1), observa-se uma intensa banda de absorção com máximo por volta de 496,0 nm, enquanto que no composto (2) são observadas duas bandas de considerável intensidade, uma com máximo em torno de 377,8 e a outra a 538,5 nm.

A intensa banda de absorção com máximo a 496,0 nm para o composto (1), e com máximo a 538,5 nm para o composto (2) é, segundo estimativas de absorvidade molar, devida à transição $S_0 \rightarrow S_1$ de natureza π, π^* . Cálculos químico-quânticos, feitos para as moléculas solvatadas (SCRF=PCM), confirmam que a absorção fotônica nos comprimentos de onda citados referem-se a transição $S_0 \rightarrow S_1$ de natureza π, π^* , envolvendo os orbitais moleculares HOMO e LUMO, conforme sugerem as figuras a seguir,

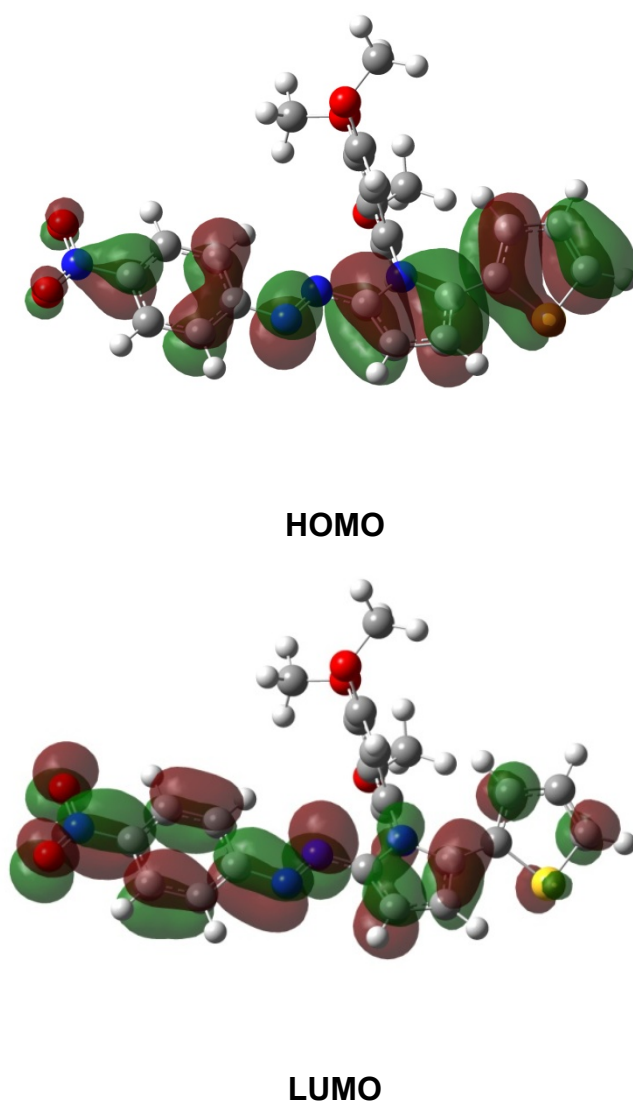


Figura 11. Orbitais de fronteira calculados para o composto (1) a partir da otimização combinada com cálculo SCRF (método PCM), considerando metanol como solvente.

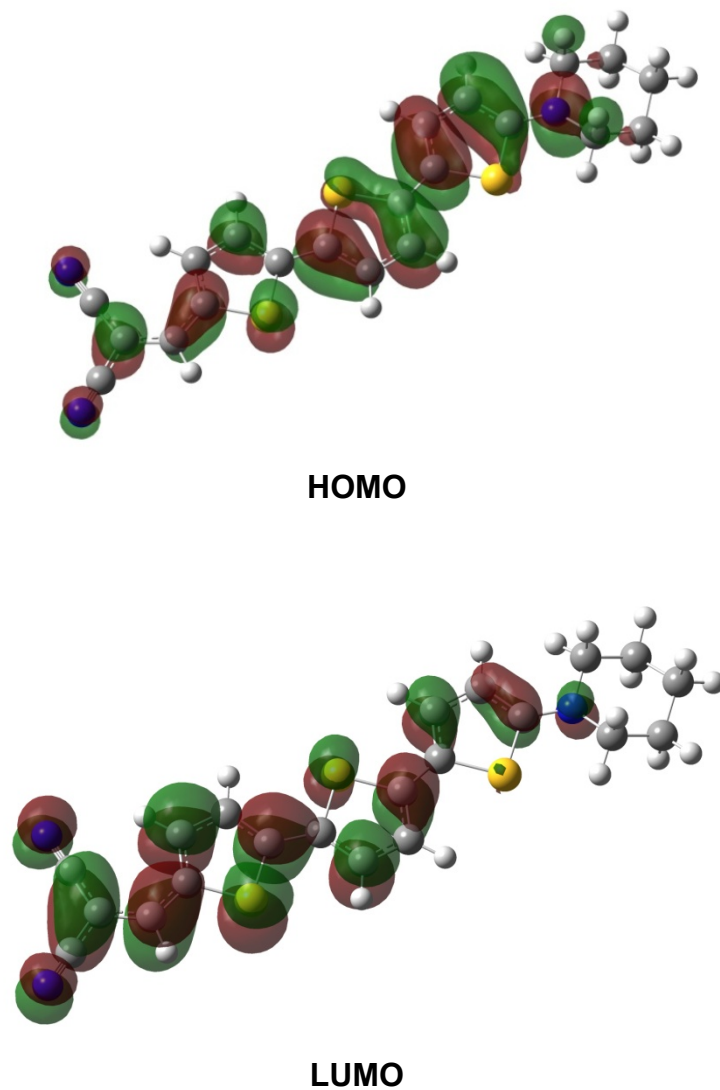


Figura 12. Orbitais de fronteira calculados para o composto (2) a partir da otimização combinada com cálculo SCRF (método PCM), considerando metanol como solvente.

Os valores expressivos de força de oscilador, obtidos a partir de cálculo TD-DFT, e das absortividades molares, estimadas experimentalmente corroboram com essa afirmação (**Tabela 5**).

Tabela 5. Absortividades molares ($\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), forças de oscilador obtidas a partir de cálculos TDDFT, e $\lambda_{\text{máx}}$ ($S_0 \rightarrow S_1$) para os compostos em estudo em diferentes solventes, com suas respectivas polaridades, baseada na escala $E_{\text{T}}(30)$.

Solvente	ε (f)		$\lambda_{\text{máx}}(S_0 \rightarrow S_1)$		$E_{\text{T}}(30)/$ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
	(1)	(2)	(1)	(2)	
Tolueno	12.222,2 (0,744)	13.388,9 (1,317)	500,0	543,5	33,9
Clorobenzeno	10.666,7 (1,245)	8.793,7 (1,360)	507,0	566,4	36,8
Clorofórmio	12.166,7 (1,223)	10.277,8 (1,331)	504,5	566,0	39,1
DMF	11.239,4 (1,170)	10.666,7 (1,333)	509,0	558,0	43,2
DMSO	27.996,1 (1,263)	25.700,2 (1,384)	516,0	565,5	45,1
Acetonitrila	26.919,8 (1,213)	26.000,2 (1,338)	495,0	537,0	45,6
2-propanol	10.412,7	9.666,7	498,0	543,0	48,4
1-butanol	27.583,3	27.833,3	499,5	543,5	49,7
1-propanol	32.083,3	28.000,0	499,0	544,0	50,7
Etanol	26.081,2 (1,217)	30.688,5 (1,341)	499,0	539,0	51,9
Metanol	28.997,1 (1,206)	27.964,7 (1,333)	497,0	539,0	55,4

4.2 Deslocamentos solvatocrômicos

De modo a avaliar a ocorrência de interações intermoleculares entre solventes de diferentes naturezas e os compostos estudados, correlacionou-se o comprimento de onda máximo correspondente à transição eletrônica de mais baixa energia. Observa-se uma resposta solvatocrômica positiva no caso dos solventes apróticos em ambos os casos (**Figura 13**). Isso sugere uma melhor estabilização do estado excitado relativa ao estado fundamental à medida que as interações polares se tornam mais intensas e específicas.

No caso dos solventes próticos, a variação de polaridade não introduz melhora significativa na estabilização do estado excitado, mesmo com um aumento na polaridade do solvente. As extremamente pequenas variações observadas para o $\lambda_{\text{máx}}$ com a polaridade do solvente, em solventes próticos,

devem estar associadas à quase nula variação de estabilidade dos complexos soluto-solvente (complexos doador-aceptor de elétron - DAE) formados majoritariamente por ligações de hidrogênio intermoleculares [7]. Como essas são interações polares consideravelmente intensas, elas deverão ser minimamente afetadas por variações na polaridade de tais solventes. Em outras palavras, variações na polaridade do solvente não introduzem estabilidade adicional ao estado excitado desses compostos, no caso da ocorrência de ligações de hidrogênio intermoleculares.

Os deslocamentos solvatocrômicos apresentados pela banda correspondente à transição $S_0 \rightarrow S_1$, para ambos os compostos, em solventes próticos e apróticos, são apresentados nas figuras a seguir.

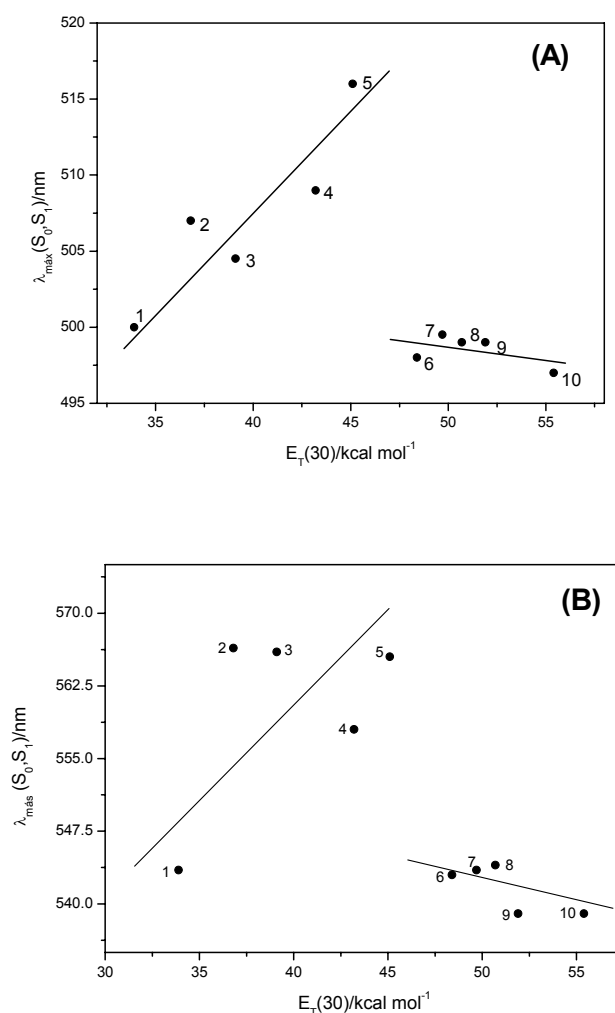


Figura 13. Relação λ_{\max} (abs) vs. $E_T(30)$ para os compostos (1) - (A), e (2) - (B) - em solventes apróticos (1: Tolueno; 2: Clorobenzeno; 3: Clorofórmio; 4: N,N-dimetilformamida; 5: Dimetilsulfóxido) e próticos (6: 2-propanol; 7: 1-butanol; 8: 1-propanol; 9: Etanol; 10: Metanol).

O composto (1) apresenta, para solvente apróticos, uma correlação mais clara entre o $\lambda_{\text{máx}}(S_0 \rightarrow S_1)$ e a polaridade do solvente, o que se reflete em um expressivo deslocamento batocrômico. Para o composto (2), embora se observe uma considerável dispersão dos pontos, tendência similar é observada.

O deslocamento batocrômico observado em solventes apróticos pode ser explicado assumindo-se que as interações polares entre esses compostos no estado excitado e o solvente ocorrem com a formação de complexos de transferência de carga (DAE), se tornando mais intensas com o aumento da polaridade do solvente. Isso possui implicação bastante positiva na solvatação do estado excitado, com a redução do 'gap' de energia entre os estados fundamental e excitado. A formação de complexos DAE está em concordância com o formato bastante simétrico da banda de absorção relativa à transição $S_0 \rightarrow S_1$ para esses compostos, e a sensibilidade observada para o $\lambda_{\text{máx}}$ com a polaridade do solvente [8,9]. Para os solventes não-polares, a causa do deslocamento batocrômico deve residir na forte polarização induzida por esses compostos, os quais apresentam valores significativos de momentos de dipolo e polarizabilidade. De fato, compostos que possuem propriedades ópticas não lineares expressivas tendem a polarizar fortemente as moléculas de solvente circundantes, em virtude das suas características intrínsecas.

A escala $E_T(30)$ é essencialmente uma escala de polaridade baseada na constante dielétrica estática [8,9]. No entanto, diferente de outras escalas de polaridade usualmente empregadas [8-12], a escala $E_T(30)$ consegue descrever adequadamente efeitos relativos à formação de ligações de hidrogênio intermoleculares [8,9]. Em estudos prévios temos observado uma boa capacidade dessa escala empírica de polaridades na descrição de sistemas onde ocorre transferência intramolecular de carga e fortes interações polares solvente-soluto [7,13].

A observação de deslocamento batocrômico à medida que a polaridade aumenta em solventes apróticos sugere que a hiperpolarizabilidade molecular desses compostos tende a aumentar com a intensidade e especificidade das interações soluto-solvente [1,2,6,15].

4.3 Correlações entre geometria e estrutura eletrônica

A **Figura 14** apresenta a estrutura de mínima energia calculada para o composto (**1**) solvatado em metanol, no estado fundamental,

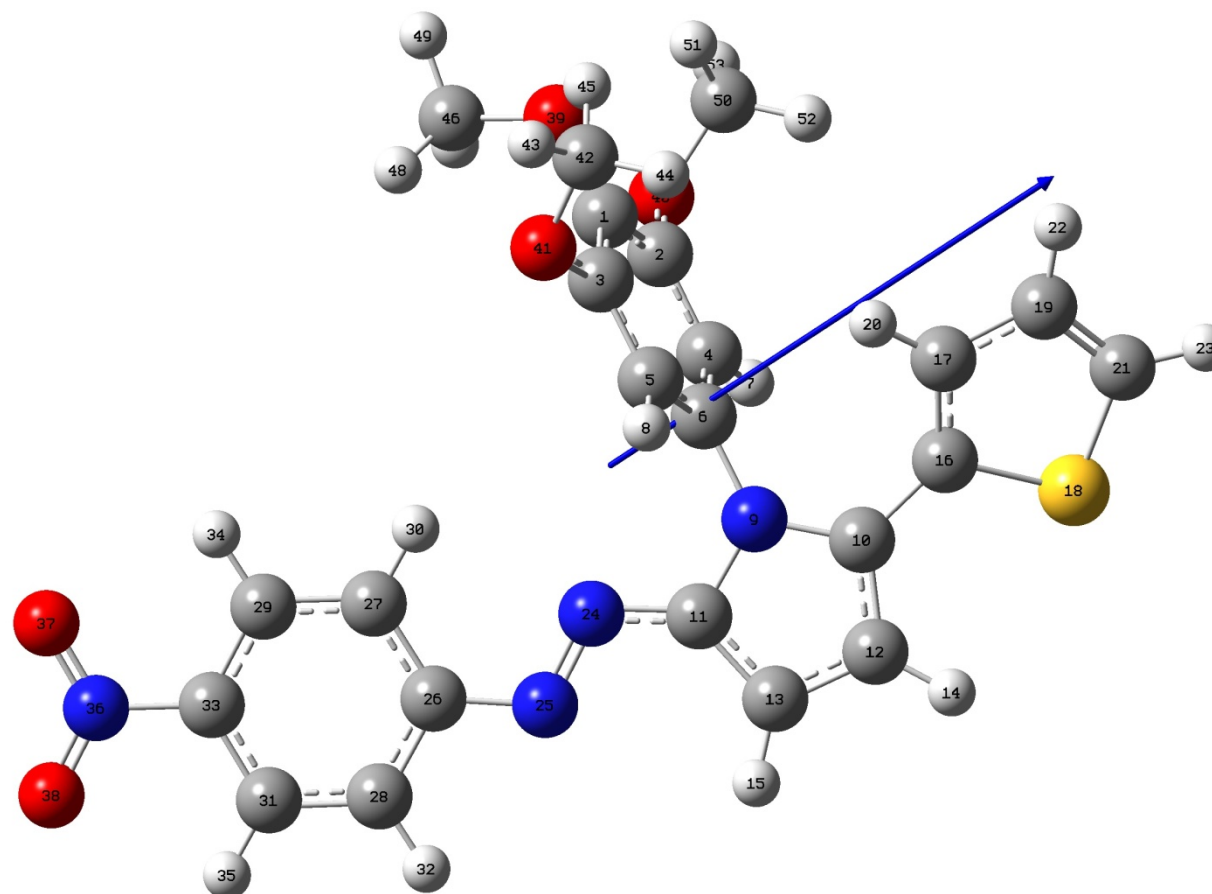


Figura 14. Representação da estrutura otimizada (otimização com o modelo PCM simulando metanol) do composto (**1**) no estado S_0 , com os átomos numerados e representação do vetor momento de dipolo, com origem no centro de massa da molécula (fator de escala = 0,5). Representação dos átomos: em cinza, Carbono, em branco, Hidrogênio, em azul, Nitrogênio, em vermelho, Oxigênio, em amarelo, Enxôfre.

Para este composto, a estrutura que corresponde ao estado S_1 , solvatado e relaxado, difere da do estado S_0 em diversos aspectos. As **Tabelas 6 e 7** e uma comparação entre as **Figuras 14 e 15** ilustram bem isso.

Tabela 6. Distâncias interatômicas (Å) relativas ao composto (1) solvatado em metanol (PCM) nos estados S_0 e S_1 .

Ligação	S_0	S_1	$\Delta\%(S_1, S_0)$
C(19)C(21)	1,370	1,345	-1,84
C(17)C(19)	1,423	1,435	+0,91
C(16)C(17)	1,382	1,348	-2,45
C(10)C(16)	1,448	1,471	+1,63
C(10)C(12)	1,413	1,368	-3,15
C(12)C(13)	1,389	1,408	+1,39
C(11)C(13)	1,406	1,373	-2,36
C(11)N(24)	1,353	1,358	+0,42
N(24)N(25)	1,286	1,246	-3,07
N(25)C(26)	1,403	1,377	-1,84
C(26)C(27)	1,413	1,402	-0,80
C(27)C(29)	1,384	1,379	-0,39
C(29)C(33)	1,402	1,388	-1,01
C(33)N(36)	1,452	1,445	-0,54
N(36)O(37)	1,237	1,199	-3,11
N(36)O(38)	1,237	1,199	-3,11
C(6)N(9)	1,437	1,429	-0,54
S(18) C(21)	1,732	1,724	-0,45
C(16)S(18)	1,760	1,739	-1,21
N(9)C(10)	1,374	1,371	-0,22
N(9)C(11)	1,403	1,371	-2,23

Tabela 7. Ângulos diedros ($^{\circ}$) relativos ao composto (1) solvatado em metanol (PCM) nos estados S_0 e S_1 .

Diedro	S_0	S_1
N(09)C(10)C(16)C(17)	24,094	77,156
N(09)C(11)N(24)N(25)	178,692	168,030
N(24)N(25)C(26)C(27)	-2,398	-1,441
C(29)C(33)N(36)O(37)	-0,090	0,264
C(29)C(33)N(36)O(38)	179,903	-179,643
C(04)C(06)N(9)C(11)	-103,345	-91,460

Como mostra a **Tabela 7**, a excitação eletrônica do composto resultou em aumento considerável no ângulo de diedro N(09)C(10)C(16)C(17) ($53,06^{\circ}$ – cerca de 220%), entre os anéis tiofeno e pirrol, e aumento de cerca de 12% no ângulo de diedro C(04)C(06)N(9)C(11), entre o grupo 3",4",5"-trimetóxfenil e o pirrol. Por outro lado, os dados de variação no comprimento de ligação sugerem que, mesmo com a alteração considerável no ângulo de diedro N(09)C(10)C(16)C(17) significativa TIC ocorre na estrutura principal para a espécie no estado S_1 relaxada por solvatação. Na **Tabela 6** são reportados encurtamentos nos comprimentos de ligação ocorridos na estrutura da espécie excitada e relaxada no estado S_1 , sobretudo na estrutura principal, o que confirma um aumento da TIC ao longo dessa estrutura. O fato do anel p-nitrofenil estar deslocado $100,82^{\circ}$ do anel pirrol, para a espécie excitada e relaxada no estado S_1 , não comprometeu o processo de TIC, graças à efetiva participação da ponte proporcionada pelo grupo azo (**Figura A2, Apêndice**). Deve-se ressaltar que esse mesmo diedro (C(27)C(26)C(11)C(13)) vale $176,84^{\circ}$ no estado fundamental – sugerindo à molécula uma boa perda de planaridade com a excitação e relaxação no solvente.

A mudança ocorrida no diedro entre o grupo 3",4",5"-trimetóxfenil e o pirrol, aproximando bem esse ângulo de 90° , para a estrutura no estado S_1 , relaxada por solvatação, sugere a quase nula ou de pouca importância a

participação do grupo 3",4",5"-trimetóxfenil no processo de TIC. Isso o torna inócuo para a maximização das propriedades ONL desejadas para esse composto. O ângulo de diedro de praticamente 90° entre o anel pirrólico e esse grupo praticamente inviabiliza qualquer sobreposição razoável entre orbitais [9,14,16]. O aumento estimado no momento de dipolo com a excitação e relaxação com o solvente, sofrida pela espécie, de 13,767 Debye para a espécie solvatada no estado fundamental, para 16.289 Debye (cerca de 18 %), sugere mesmo ser este substituinte desnecessário para o fim a que se pretende.

Depois de otimizadas empregando o método CIS, as estruturas relaxadas no estado S_1 , por medida de uniformidade de abordagem teórica, tiveram os seus momentos de dipolo estimadas empregando o funcional híbrido B3LYP, em cálculo 'single point', e o mesmo conjunto de bases atômicas empregado na otimização. Embora não seja o procedimento mais adequado a se seguir, optou-se por este em virtude do menor custo computacional envolvido.

A observada perda de simetria estrutural ocorrida com a excitação eletrônica deve resultar, portanto, em alterações na estrutura eletrônica que devem garantir ao composto (1) características desejáveis de serem exploradas em ONL. Ademais, os resultados obtidos sugerem que a substituição do grupo 3",4",5"-trimetóxfenil por um outro menos volumoso ou mesmo inócuo (como por exemplo um hidrogênio ou um grupo metila) ou com baixo nível de participação no processo eletrônico requerido, apenas para garantir certa assimetria à molécula, não afetará em nada nas propriedades que se deseja explorar. Sabe-se, de observações empíricas, que a β pode ser "engrandecida" com um aumento na assimetria eletrônica das moléculas candidatas a aplicações em ONL (os compostos precisam ser não-centrossimétricos de modo a apresentarem β elevadas), ou no tamanho da conjugação entre doador e aceptor [6,17]. Boas propriedades ONL estão usualmente relacionadas a compostos onde um processo de TIC ocorre. Os processos de TIC são usualmente unidimensionais em caráter, estando associados a variações apreciáveis de momento de dipolo, $\Delta\mu$, entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, correntemente identificado como

'estado de transferência de carga' [1,2,6], relacionado à transferência de elétron entre o estado fundamental e o excitado.

Em virtude de impedimento estérico introduzido pela presença do grupo 3",4",5"-trimetóxi-fenil, diferentemente do reportado em trabalho recente para corantes azóicos dispersos [7], o número de confôrmeros obtidos a partir da rotação do grupo azo é mais limitado. Um exercício feito a partir de uma molécula isolada, usando o método semi-empírico PM3 e a opção '*Reaction path*', considerando a rotação do diedro N(25)N(24)C(11)N(9), sugere a existência de dois confôrmeros, um **A** e um **B**, com energias muito próximas (A3 e A4, Apêndice), sendo o confôrmero **B**, o estudado no presente trabalho. Uma barreira de energia com $\Delta(\Delta H_f) = 18,18 \text{ kJ mol}^{-1}$ foi calculada para a conversão do confôrmero **B** para o menos estável **A**, enquanto que no sentido termodinamicamente mais favorável (**A**→**B**) a barreira é de $10,12 \text{ kJ mol}^{-1}$. Cálculos tipo '*Reaction Grid*' envolvendo os pares de diedros (N(25)N(24)C(11)N(9) e C(17)C(16)C(10)N(09)) confirmam o confôrmero **B** como o mais estável (resultados não apresentados).

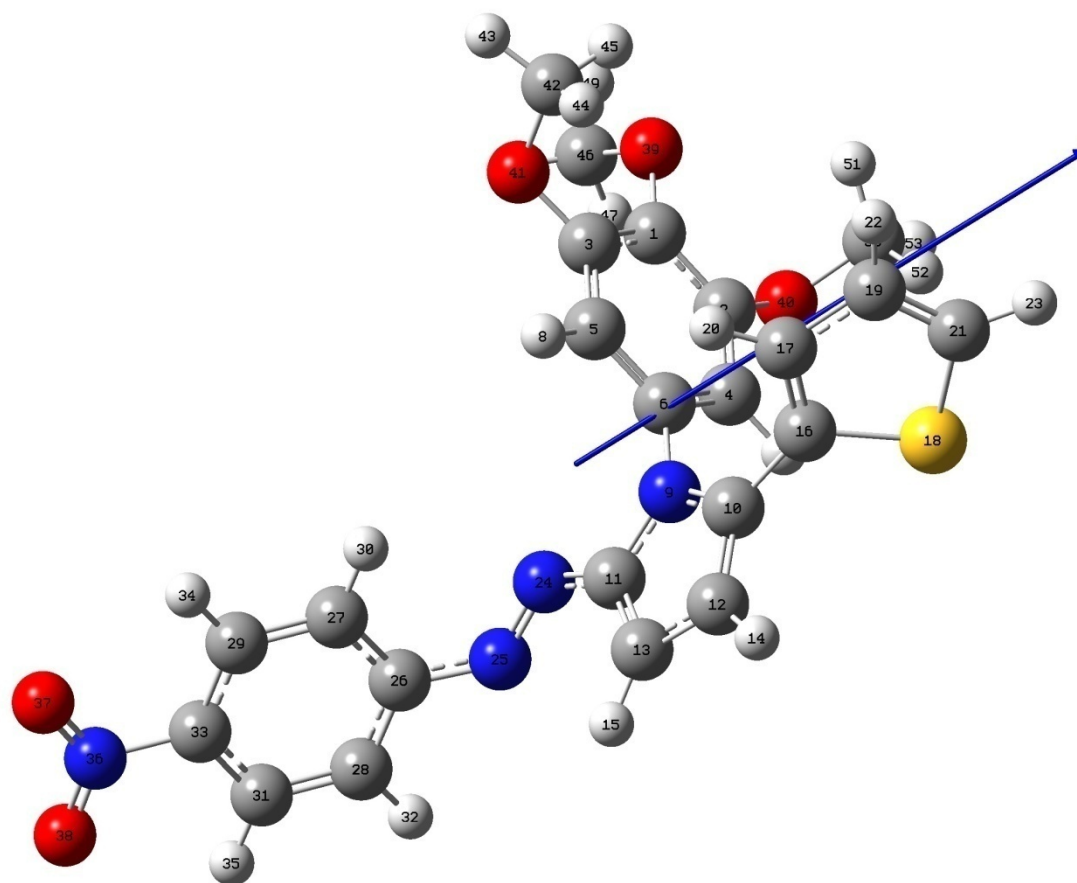


Figura 15. Representação da estrutura do composto (**1**) no estado S_1 (otimização com o modelo PCM simulando metanol), com os átomos numerados e representação do vetor momento de dipolo, com origem no centro de massa da molécula (fator de escala = 0,5). Representação dos átomos: em cinza, Carbono, em branco, Hidrogênio, em azul, Nitrogênio, em vermelho, Oxigênio, em amarelo, Enxôfre.

Para o composto (2), a estrutura que corresponde ao estado S_1 solvatado e relaxado é bastante similar à do estado fundamental. As **Tabelas 8** e **9** apresentam parâmetros geométricos típicos para o composto (2) em ambos os estados. Os comprimentos de ligação mostram-se típicos de sistemas conjugados, ora encurtando, ora alongando, indicando que a “ponte π ” desloca de forma eficiente a densidade eletrônica entre os extremos da molécula. Outra evidência disso é a variação positiva observada para o momento de dipolo [1,2,6], o que garante a planaridade estrutural de ambos os estados (**Tabelas 8** e **9**). Para o estado S_1 , a deslocalização do sistema π aumenta, o que se pode denotar, no geral, pelo encurtamento dos comprimentos de ligação, com o conseqüente aumento na TIC – o que é esperado em sistemas com boas propriedades ONL [1-6]. Como abordado para o composto (1), 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*) [1,2,6], relacionado à transferência de elétron entre o estado fundamental e o excitado.

A **Tabela A1** (Apêndice) revela que os momentos de dipolo desses compostos no estado fundamental são bastante expressivos, apresentando correlação direta com a polaridade do solvente (**Figura 16**).

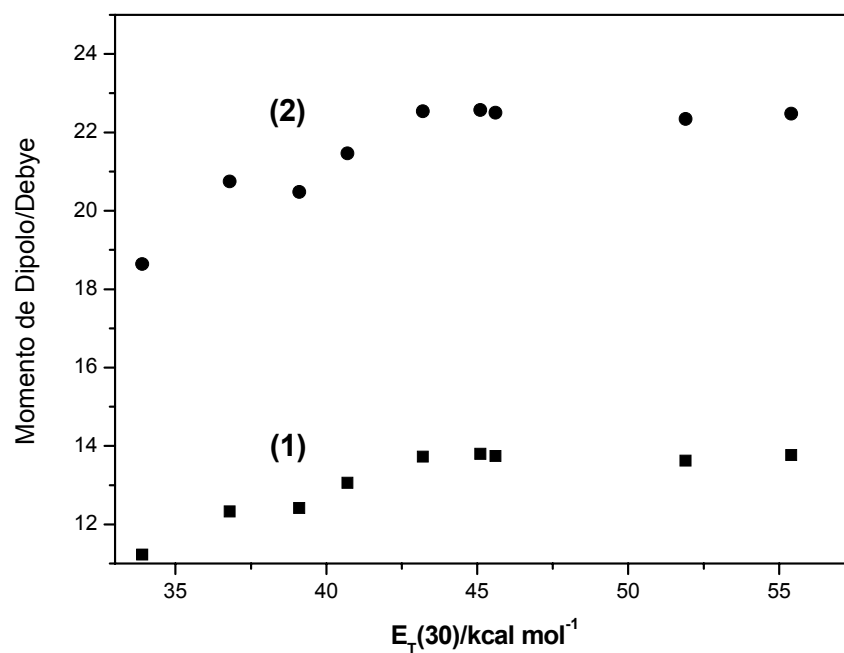


Figura 16. Dependência entre o momento de dipolo e a polaridade do solvente para ambos os compostos estudados.

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 sugerem os valores calculados para as estruturas otimizadas para ambos os compostos no estado S_1 , em metanol,

Composto (1): $\mu(S_1) = 16.289$ Debye; $\Delta\mu (S_1, S_0) = 2,522$ Debye;

Composto (2): $\mu(S_1) = 26.239$ Debye; $\Delta\mu (S_1, S_0) = 3,765$ Debye.

Tabela 8. Distâncias interatômicas (Å) relativas ao composto (**2**) solvatado em metanol (PCM) nos estados S_0 e S_1 .

Ligação	S_0	S_1	$\Delta\%(S_1, S_0)$
N(4)C(11)	1,369	1,349	-1,46
C(11)C(12)	1,393	1,391	-0,15
C(12)C(14)	1,491	1,396	-6,34
C(14)C(16)	1,383	1,388	+0,35
C(16)C(24)	1,430	1,402	-1,94
C(24)C(25)	1,394	1,404	+0,75
C(25)C(27)	1,404	1,374	-2,13
C(27)C(29)	1,389	1,412	+1,65
C(29)C(31)	1,427	1,387	-2,81
C(31)C(32)	1,402	1,413	+0,74
C(32)C(34)	1,394	1,366	-1,99
C(34)C(36)	1,401	1,413	+0,87
C(36)C(38)	1,411	1,389	-1,58
C(38)C(39)	1,388	1,391	+0,17
C(39)C(41)	1,425	1,423	-0,16
C(39)C(42)	1,423	1,421	-0,13
C(41)N(44)	1,166	1,140	-2,26
C(42)N(43)	1,166	1,140	-2,28

Tabela 9. Ângulos diedros ($^{\circ}$) relativos ao composto (**2**) solvatado em metanol (PCM) nos estados S_0 e S_1 .

Ângulo de Diedro	S_0	S_1
C(02)N(04)C(11)C(12)	12,082	10,299
C(02)N(04)C(11)S(13)	-170,392	-172,126
S(13)C(16)C(24)C(25)	-2,774	-0,740
S(26)C(29)C(31)S(33)	-179,283	-179,908
S(33)C(36)C(38)C(39)	179,704	179,947
C(36)C(38)C(39)C(42)	-0,087	-0,064
C(36)C(38)C(39)C(41)	179,957	179,958

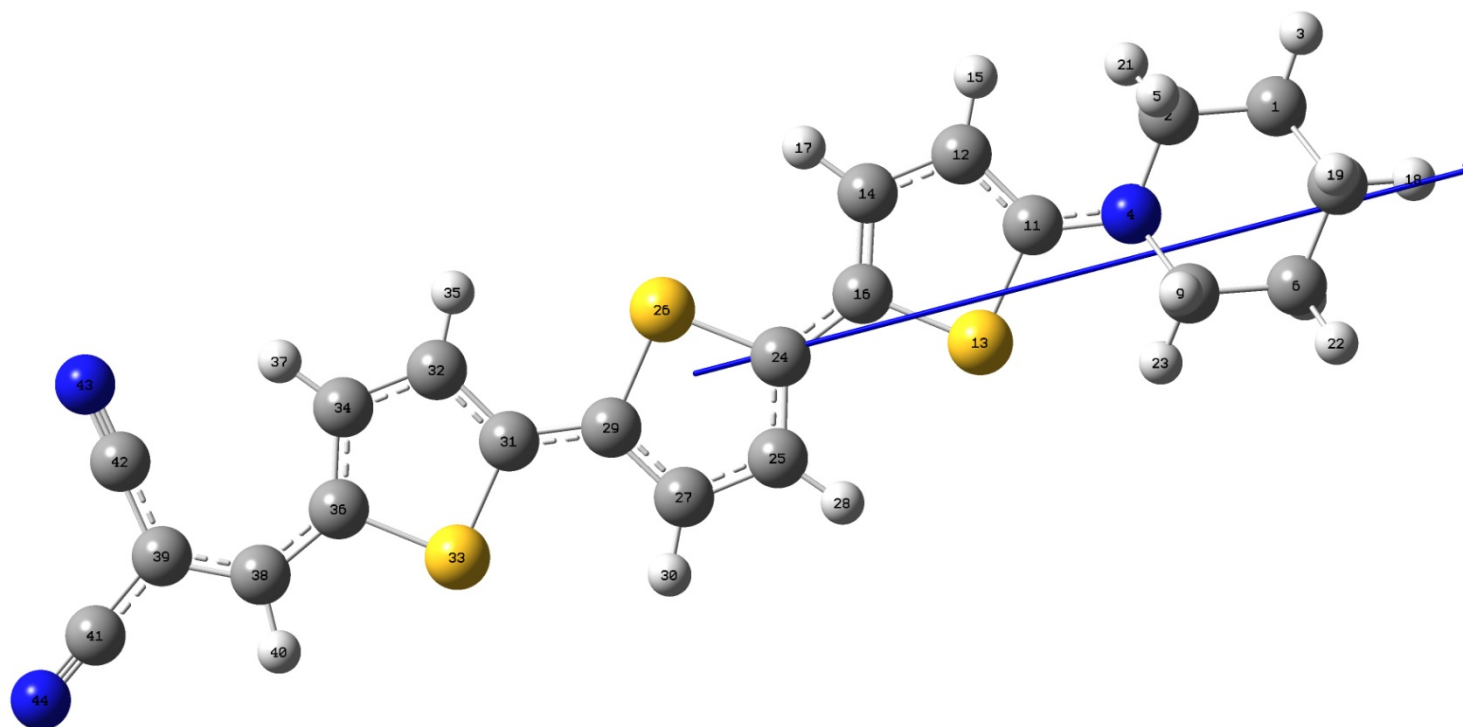


Figura 17. Representação da estrutura do composto (**2**) no estado S_0 (otimização com o modelo PCM simulando metanol), com os átomos numerados e representação do vetor momento de dipolo, com origem no centro de massa da molécula (fator de escala = 0,5).

Um outro importante requisito, desejável para sistemas com potencial aplicação em ONL, é a diferença de energia entre os estados S_2 e S_1 . Uma pequena diferença de energia é desejável para esse fim [1,2,4,6].

A **Figura 18** apresenta a correlação entre a diferença de energia entre os estados S_2 e S_1 para ambos os compostos e a polaridade do meio, expressa em termos da escala de polaridades $E_T(30)$. Esses valores estão disponíveis na **Tabela A2**.

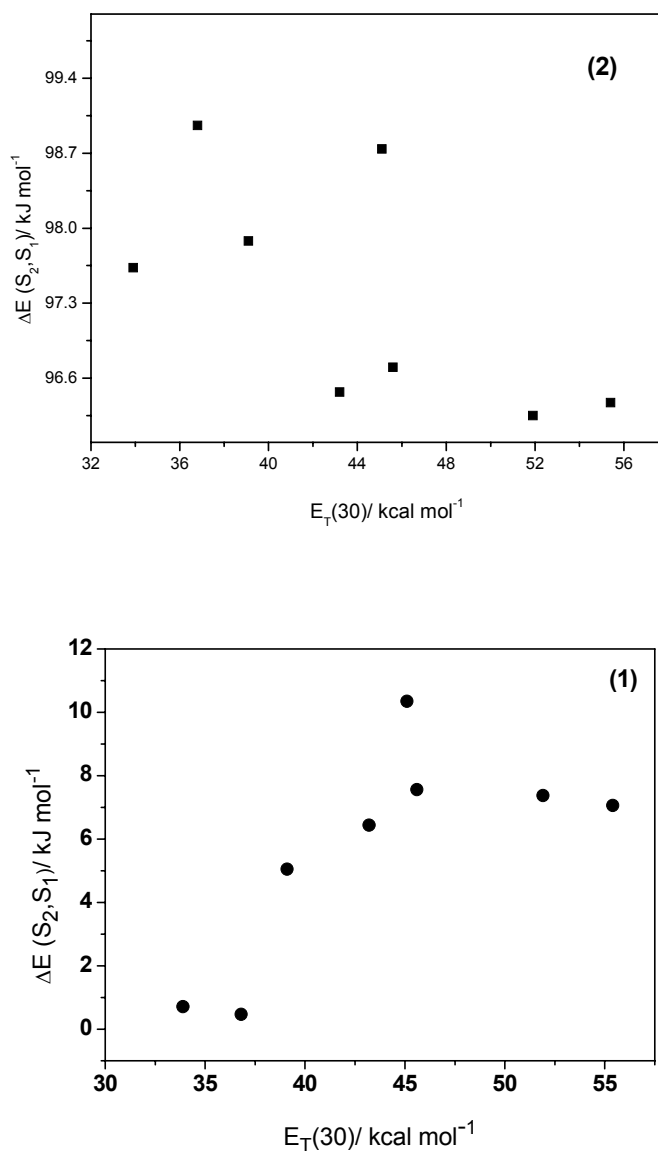


Figura 18. Correlação entre a diferença de energia entre os estados S_1 e S_2 para os compostos (1) e (2) e a polaridade do solvente, segundo a escala de polaridades $E_T(30)$.

O comportamento observado para o composto (1) é muito similar ao descrito para corantes azo-dispersos estudados por Machado e colaboradores, os quais reportaram valores sistematicamente baixos para a $\Delta E(S_2, S_1)$ [7]. Para esse composto, observa-se que a $\Delta E(S_2, S_1)$ está dentro do desejável para sistemas com potencial aplicação em ONL. Os valores estimados estão dentro de uma faixa de polaridades cobrindo solventes apolares apróticos, onde $\Delta E(S_2, S_1) \approx 0 \text{ kJ mol}^{-1}$, até solventes próticos, onde estão os valores máximos de 'gap', variam entre 8 e 10 kJ mol^{-1} , da ordem de magnitude esperada para interações polares fortes, como por exemplo ligações de hidrogênio. Essas ordens de magnitude para a $\Delta E(S_2, S_1)$ tendem a favorecer a mistura entre esses estados [7,13,18].

A baixa magnitude da $\Delta E(S_2, S_1)$ e a natureza das transições $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_2$ para o composto (1), acabam por favorecer a formação de um estado misto [13,18] na totalidade dos solventes estudados, o que justifica a fluorescência desprezível apresentada por esse composto, mesmo a 77 K. A mistura de estados acaba por favorecer a existência de um estado singlete excitado de longa duração, estimulando sua desativação via conversão interna [9, 14,16]. O fato de não se ter detectado população de estado tripleto (nem por medidas de fosforescência, nem por medidas de fotólise relâmpago – dados não apresentados neste trabalho), a partir da excitação eletrônica desse composto, reforça essa proposição. Ademais, a boa mobilidade estrutural do composto (1) é uma condição a mais para favorecer a supressão da fluorescência desse composto. A presença do grupo azo tende a permitir certa mobilidade estrutural moléculas dessa classe, podendo por isso apresentar conformeros com baixa barreira de energia na interconversão entre eles [7,19], como abordado anteriormente. Além disso, deve-se frisar a boa mobilidade do grupo 3'',4'',5'' – trimetóxi-fenil.

Por outro lado, a boa solvatação desse composto tanto no estado fundamental como no excitado, na série de solventes estudados, sugere que o aumento no acoplamento vibrônico decorrente da associação entre a espécie no estado excitado e o solvente, torna o processo de conversão interna bastante favorecido, como rota de desativação do estado excitado [13,14,16, 20,21].

Para o composto (2), embora a tendência observada seja de diminuição, os valores mínimos calculados para a $\Delta E(S_2, S_1)$ são de considerável magnitude (cerca de 96,3 kJ mol⁻¹). O $\Delta E(S_2, S_1)$ calculado para esse composto, a partir dos máximos do espectro de absorção experimental em meio metanólico (**Figura 10**), igual a 94,44 kJ mol⁻¹, além da confrontação de muitos outros dados experimentais e teóricos, apresentada no decorrer deste trabalho, conferem credibilidade aos dados teóricos apresentados.

Considerando-se a magnitude dos valores estimados para a $\Delta E(S_2, S_1)$ para o composto (2), não se espera nenhum favorecimento para a ocorrência de mistura de estados [9,14,16].

Do mesmo modo que para o composto (1), sinais muito pouco expressivos de fluorescência foram detectados para o composto (2), mesmo a 77K. A boa solvatação desse composto na série de solventes estudados, tanto no estado fundamental como no excitado, acaba por favorecer o aumento no número de estados vibrônicos decorrentes da associação entre a espécie no estado excitado e o solvente, resultando em um processo de conversão interna bastante favorecido [9,14,16]. Também para o composto (2) não se detectou população de estado tripleto, nem por medidas de fosforescência, nem por medidas de fotólise relâmpago.

A transição $S_0 \rightarrow S_2$ para o composto (1) é majoritariamente HOMO-1 \rightarrow LUMO, sendo π, π^* por natureza, com certo caráter n, π^* proveniente dos nitrogênios do grupo azo da estrutura principal, e dos grupos metóxi na posição 'para' do grupo 3'',4'',5''-trimetóxfenil (ver orbital HOMO-1 e detalhe ampliado na **Figura 19**). A natureza π, π^* é enfraquecida em virtude da participação do sistema π do grupo 3'',4'',5''-trimetóxfenil, o qual se encontra deslocado cerca de 103° (**Tabela 7**) com relação ao anel pirrólico, da cadeia principal. De fato, com uma torção dessa magnitude entre os OM envolvidos na transição, a sobreposição entre os OM participantes da transição eletrônica tende a ser muito pequena, resultando em transição de baixíssima probabilidade, como atesta o valor da força de oscilador. A Figura a seguir apresenta os OM envolvidos. No detalhe ampliado, os grupos responsáveis pelo caráter n, π^* agregado a essa transição.

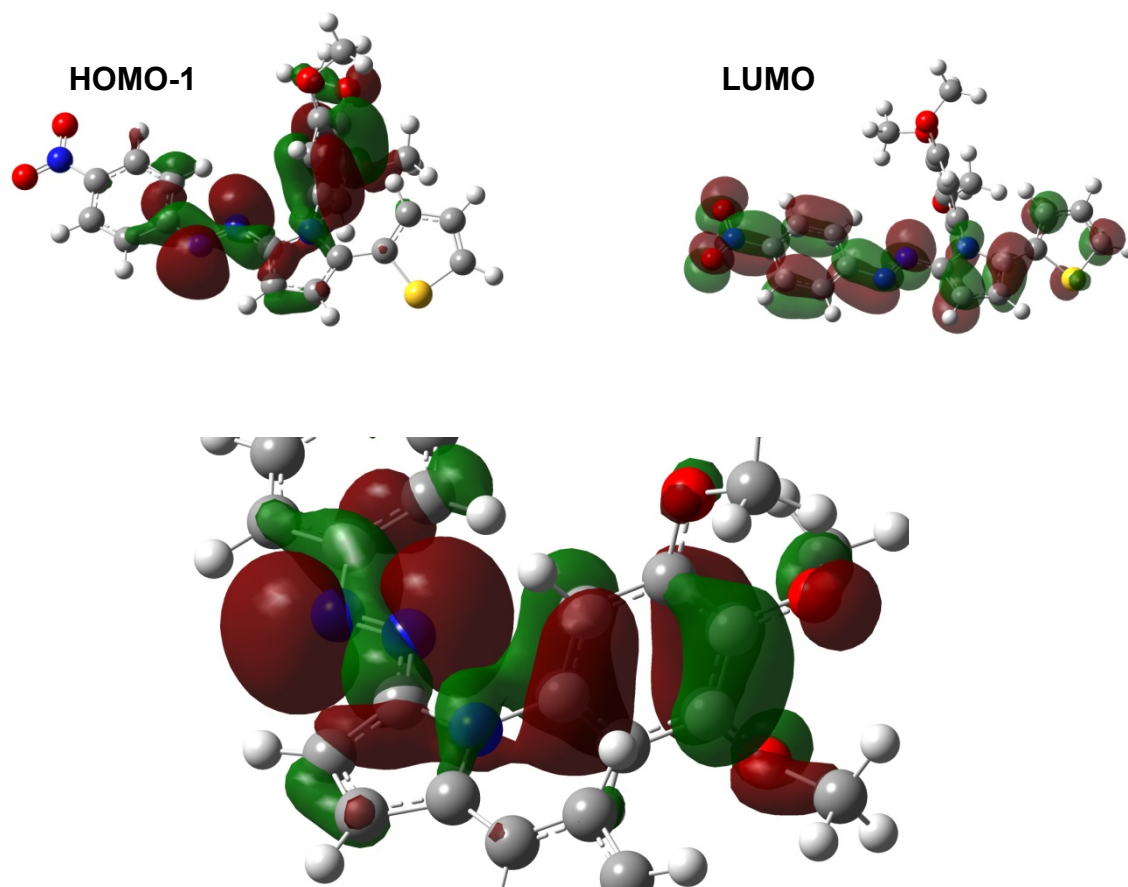


Figura 19. Orbitais envolvidos na transição $S_0 \rightarrow S_2$ para o composto (1). Detalhe: orbitais n proveniente dos nitrogênios do grupo azo da estrutura principal, e dos grupos metóxi na posição 'para' do grupo 3",4",5"-trimetóxfenil.

4.4 Estimativa dos espectros de absorção eletrônica empregando a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo.

Os espectros de absorção simulados para os compostos em estudo, empregando cálculo TD-DFT, apresentam boa similaridade no formato do 'envelope', sobretudo nas simulações envolvendo modelo SCRF. A inclusão de moléculas discretas de solvente interagindo com regiões específicas da molécula tende a melhorar a qualidade da previsão, sobretudo quando se requer dados cada vez mais próximos do quantitativo experimental.

Informações como diferenças de energia entre estados, natureza dos OM envolvidos nas transições, probabilidade de transição, natureza das transições eletrônicas são capazes de ser fornecidas com uma boa concordância com os parâmetros experimentais, sobretudo para as primeiras transições eletrônicas [22].

A simulação de solvatação para os compostos sob estudo, desloca para o vermelho o máximo correspondente à transição $S_0 \rightarrow S_1$, como se deveria esperar no caso de uma boa concordância teórico-experimental. Um aumento significativo na probabilidade de transição é também observado, já que esta transição passa a envolver interações com o solvente.

Um fato aparentemente inusitado é observado na simulação do espectro de absorção do composto (1) no vácuo (Figura 20). Um valor muito baixo de força de oscilador foi estimado para a transição $S_0 \rightarrow S_1$, sugerindo ser esta uma transição parcialmente proibida. Uma análise dos orbitais moleculares envolvidos mostra que, embora esta seja uma transição π, π^* , ela envolve majoritariamente a transição eletrônica do orbital molecular HOMO-1, localizado sobre o grupo 3",4",5"-trimetóxilfenil, para o OM LUMO, distribuído sobre o restante da molécula (o ângulo de diedro de cerca de 103° entre os OM envolvidos implica em uma baixa sobreposição entre os orbitais na geração do estado antiligante).

A ocorrência de inversão de estados devido a interações soluto-solvente, quando estados excitados vizinhos se encontram muito próximos, tem sido considerada por muitos pesquisadores [7,13,18,19]. Seixas de Melo e colaboradores [18] reportaram, baseados em estudos da fotofísica de cumarinas, que, para essa classe de compostos, o estado S_1 é tipicamente $^1(n, \pi^*)$ e que as superfícies de energia potencial correspondentes aos estados S_1 e S_2 são muito próximas. Substituições ou mudanças na polaridade do solvente podem reduzir a diferença de energia entre esses estados, promovendo a mistura ou inversão de estados, o que pode resultar em um $S_1(\pi, \pi^*)$. Em estudo envolvendo um derivado de cumarina, Machado e colaboradores concluíram que o comportamento fotofísico desse composto estava também relacionado à proximidade entre os estados S_1 e S_2 , favorecida por um forte acoplamento eletrônico em toda a extensão da molécula (TIC)

[13]. Para azo-corantes dispersos esses mesmos autores atribuíram o comportamento espectroscópico observado à boa proximidade entre os estados S_1 e S_2 , influenciada por interações soluto-solvente [7,19].

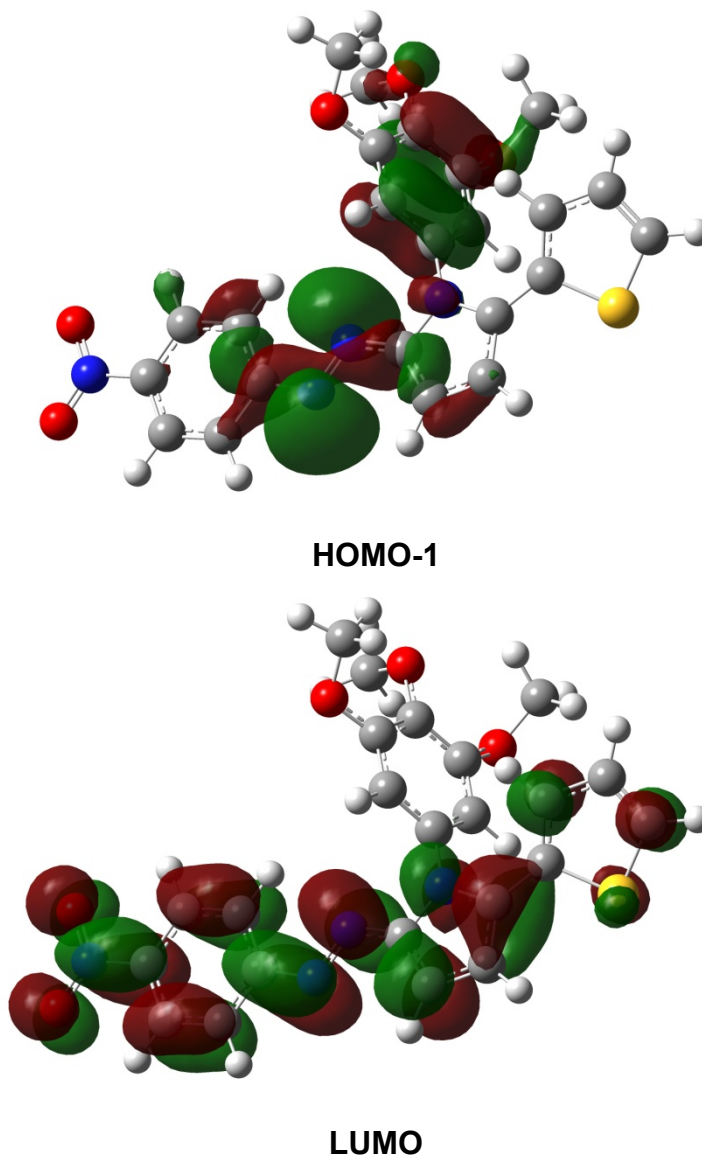


Figura 20. Orbitais de fronteira envolvidos na transição $S_0 \rightarrow S_1$ para o composto (1) no vácuo.

Os orbitais moleculares apresentados na Figura 20, atribuídos à transição $S_0 \rightarrow S_1$ para o composto (1) no vácuo, são os mesmos envolvidos na transição $S_0 \rightarrow S_2$ para esse mesmo composto, só que solvatado, o que confirma a forte influência dos efeitos de solvatação sobre a inversão de estados. Como visto anteriormente, os estados S_1 e S_2 para esses compostos

são muito próximos, com um 'gap' energético que varia de valores muito próximos de zero, em solventes apróticos e fortemente apolares, para valores entre 8 e 10 kJ mol⁻¹ em solventes próticos.

Para as espécies simuladas com um modelo de contínuo dielétrico ou combinando-se esse modelo com moléculas discretas de solvente, a análise do resultado obtido mostra que a transição S₀ → S₁ é bastante intensa, envolvendo os Orbitais Moleculares HOMO e LUMO, sendo de natureza π,π*, bastante coerente com o proposto experimentalmente com base na estimativa da absorvidade molar.

Esses resultados sugerem que a solvatação exerce papel fundamental sobre a estrutura eletrônica dessas espécies.

No caso do composto (**2**), o padrão observado para a transição S₀ → S₁ é o mesmo, seja a molécula descrita no vácuo, em um contínuo dielétrico, ou uma combinação envolvendo um contínuo dielétrico e moléculas discretas de solvente. Isso se deve ao fato de que tanto o estado S₁ como o S₂ são de mesma natureza. Além disso, mesmo que não o fossem, o 'gap' energético entre esses estados não possibilita sua mistura. A **Tabela 10** apresenta as forças de oscilador e os comprimentos de onda máximos de absorção, relativos à transição S₀ → S₁ para as diferentes situações estudadas para ambos os compostos.

Tabela 10. Forças de oscilador, e comprimentos de onda nos máximos correspondentes à transição de menor energia ($S_0 \rightarrow S_1$) para ambos os compostos, isolados e em diferentes solventes. Para as estruturas envolvendo solvatação, as otimizações envolveram a aplicação do método PCM.

Solvente	(1)			(2)		
	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$		f	$(\lambda_{\text{máx}}/\text{nm})$		f
	Teórico	Experimental		Teórico	Experimental	
(molécula isolada)	504,7	—	0,0009	589,6	—	1,035
Tolueno	508,9	500,0	0,744	651,7	543,5	1,317
Clorobenzeno	520,5	507,0	1,245	671,2	566,4	1,360
Clorofórmio	521,0	504,5	1,223	663,7	566,0	1,331
Diclorometano	525,7	—	1,236	669,1	—	1,344
N,N-DMF	527,6	509,0	1,170	668,2	558,0	1,333
DMSO	535,1	516,0	1,263	680,6	565,5	1,384
Acetonitrila	527,4	495,0	1,213	669,1	537,0	1,338
Etanol	527,5	499,0	1,217	669,4	539,0	1,341
Metanol	526,8	497,0	1,206	667,0	539,0	1,333

Para o composto (1), o desvio médio entre a previsão teórica e a medida experimental é de cerca de $(4 \pm 2) \%$, enquanto que para o composto (2), um desvio maior é observado, da ordem de $(21 \pm 3) \%$. Esse desvio maior observado para o composto (2) pode estar atribuído aos conjuntos de bases atômicas empregados na descrição desses compostos. Como o composto (2) possui um maior número de átomos de enxofre, talvez fosse mais apropriado o emprego de um conjunto de bases atômicas mais específico para este átomo de modo a minimizar o desvio observado. Uma alternativa interessante, de modo a não ‘pesar’ demais o cálculo seria usar uma base específica para o enxofre em combinação com o conjunto 6-31g(d) para os demais átomos.

A **Figura 21** apresenta os espectros de UV-VIS simulados para os dois compostos, nas diferentes situações estudadas.

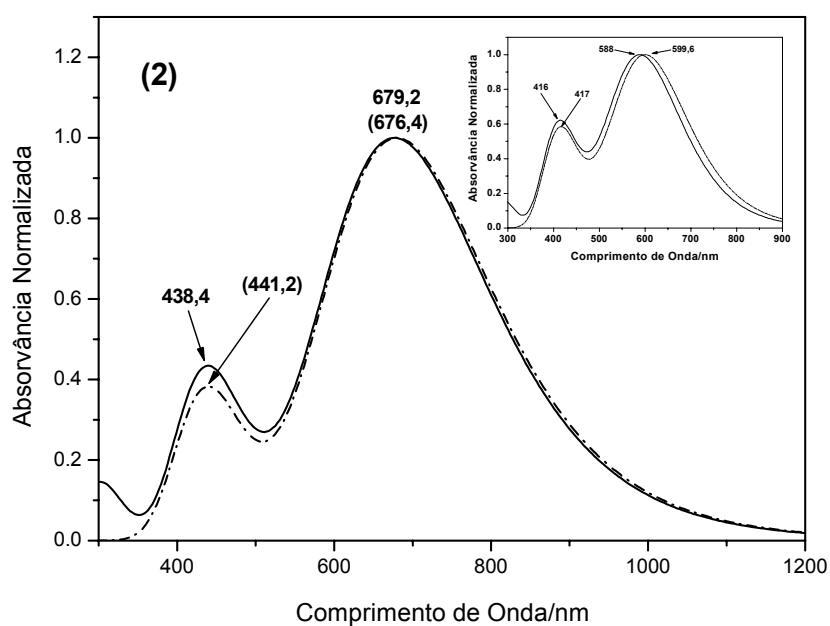
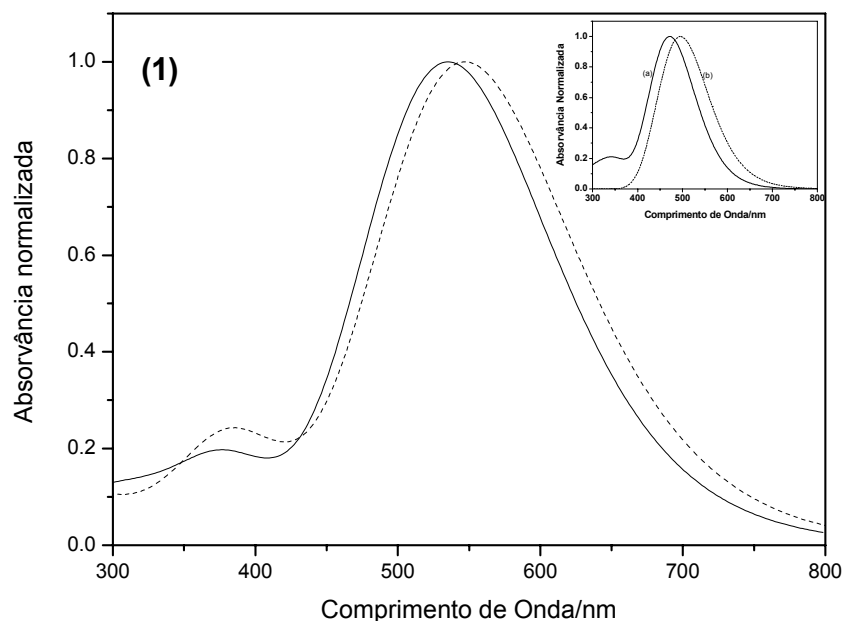


Figura 21. Espectro de absorção estimado empregando cálculo TD-DFT, para os compostos (1) e (2): (—) molécula solvatada em metanol (PCM); (---) molécula + moléculas discretas de solvente, solvatadas em metanol (PCM). Inseto: Espectro de absorção simulado para os compostos (1) e (2) no estado gasoso: (—) molécula isolada; (---) molécula isolada interagindo com moléculas discretas de metanol.

O formato dos espectros é muito similar, em todos os casos, aos espectros obtidos experimentalmente, sobretudo para os cálculos feitos usando o modelo de contínuo dielétrico.

Os dados de força de oscilador, quando comparados com as absorvidades molares (**Tabela 5**), mostram-se bastante coerentes.

A capacidade dos dados obtidos para a molécula envolta em um contínuo dielétrico (**Tabela 10**) em reproduzirem a relação $\lambda_{\text{máx}}$ vs $E_T(30)$ obtida experimentalmente (**Figura 10**, pag.54) é surpreendente. Com base nos comprimentos de onda máximos calculados para a transição $S_0 \rightarrow S_1$, apresentados na **Tabela 10**, pode-se reproduzir, para ambos os compostos, com boa fidelidade (**Figura 22**), a correlação obtida experimentalmente (**Figura 13**, pag.57).

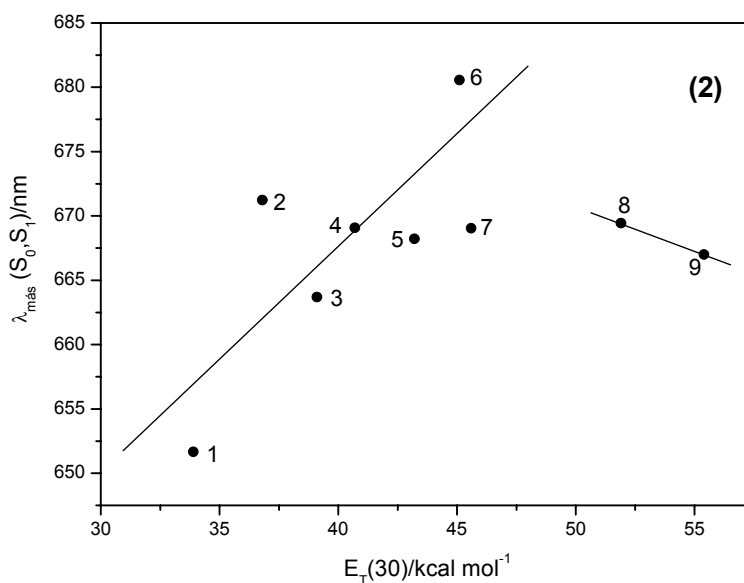
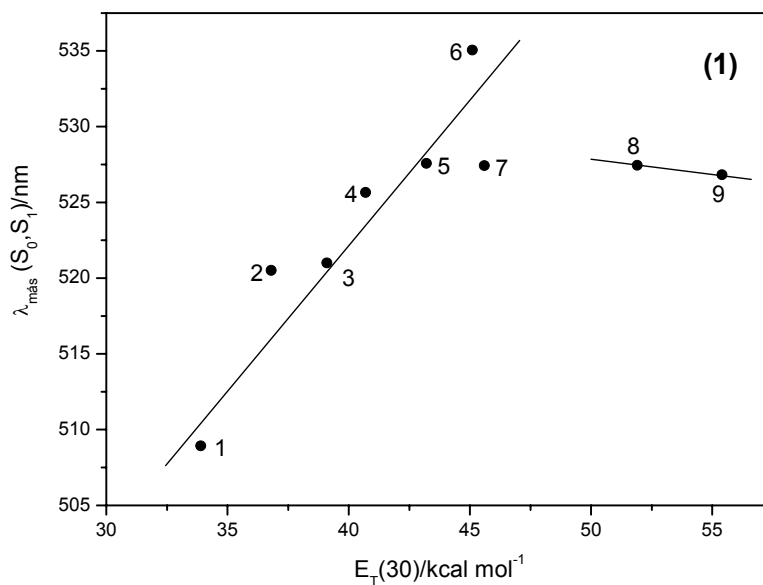


Figura 22. Correlação entre comprimentos de onda máximos correspondentes à transição $S_0 \rightarrow S_1$, obtidos mediante cálculo TD-DFT/SCRF, vs. $E_T(30)$, para os compostos (1) e (2), em diferentes solventes: 1-Tolueno; 2-Clorobenzeno; 3-Clorofórmio; 4-Diclorometano; 5 – N,N – DMF; 6-DMSO; 7-Acetonitrila; 8-Etanol; 9-Metanol.

Embora a previsão das energias de transição se mostre com valores um pouco majorados com relação ao resultado experimental, os parâmetros estimados a partir desses valores mostram excelente convergência com as tendências apresentadas experimentalmente.

O mapa de potencial eletrostático traçado sobre a superfície de densidade eletrônica mostra que os grupos doadores e aceptores de elétrons, presentes nesses compostos, conseguem deslocar adequadamente a densidade eletrônica, sobretudo no caso do composto (2), tendo-se em vista a sua planaridade e ausência de grupo lateral, como no caso do composto (1). Embora seja um resultado qualitativo, o mapa de potencial eletrostático traçado sobre a superfície de densidade eletrônica evidencia, sobretudo quando combinado com os dados obtidos para o estado S_1 de ambos os compostos, evidenciando a existência de um 'estado de transferência de carga' em ambos.

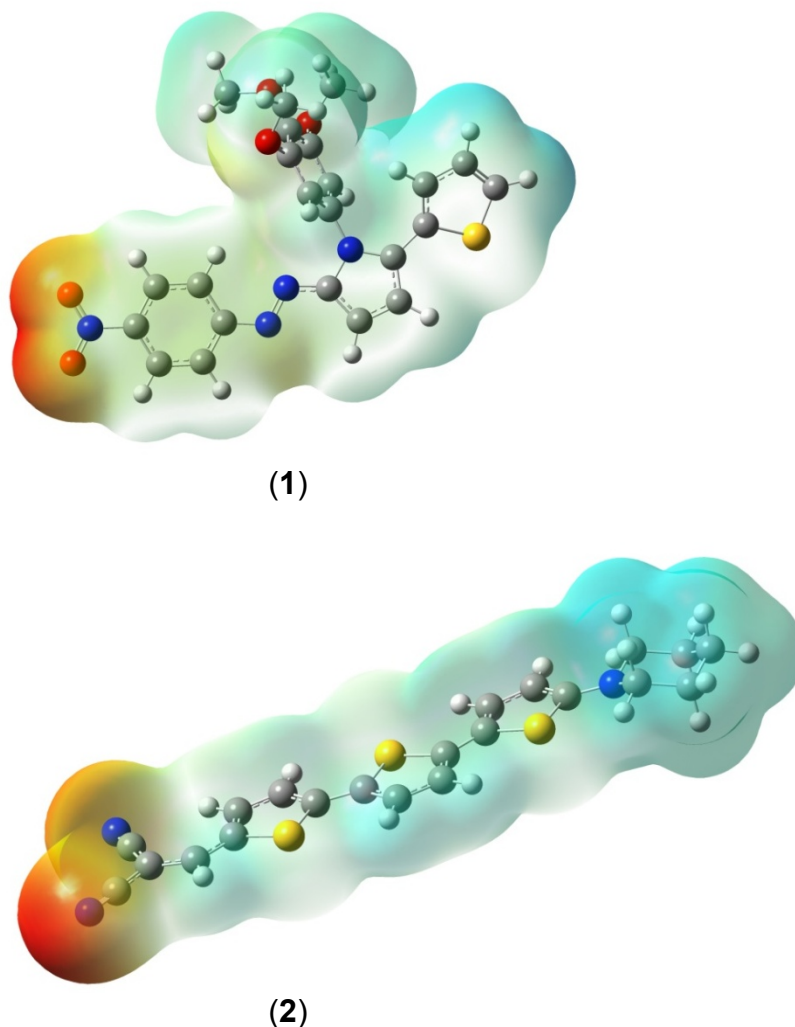


Figura 23. Mapa de potencial eletrostático traçado sobre a superfície de densidade eletrônica para os compostos (1) e (2).

4.5 Estimativa teórica da polarizabilidade (α) e da primeira hiperpolarizabilidade (β) dos compostos em estudo.

A reprodução teórica das condições experimentais visando a obtenção de dados quantitativos de propriedades ONL tem sempre sido considerada uma tarefa difícil. Como poderá ser visualizado nesta seção, temos conseguido no LAFOT alguns avanços expressivos nesse sentido [7,23].

Sem dúvida, ambos os compostos são sistemas '*push-pull*' tipo **D**- π -**A**, onde π é a ponte π , e **D** e **A** são respectivamente um grupo doador e um acceptor de elétrons. Pelas primeiras evidências apresentadas até agora, espera-se que ambos os compostos apresentem valores expressivos para a primeira hiperpolarizabilidade. Nesta seção, apresentaremos uma metodologia ainda em desenvolvimento, a qual tem sido capaz de fornecer valores de primeira hiperpolarizabilidade que possuem muito boa concordância com valores experimentalmente conhecidos, em princípio para sistemas '*push-pull*' [23].

Com base nos resultados apresentados até então, onde se pode observar grande convergência entre os dados teóricos e experimentais, e com base em resultados prévios [23], espera-se que os β calculados para os compostos em estudo, empregando a metodologia apresentada nesta seção, possuam muito boa concordância com valores experimentais, tão logo esses sejam disponibilizados. Infelizmente, uma tentativa de estimar experimentalmente a β para os compostos em estudo não foi bem-sucedida, em virtude da precariedade do aparato experimental disponibilizado para esse fim.

A metodologia que possibilitou a estimativa teórica da β consiste, em linhas gerais, de uma sequência de cálculos: a) Otimização da estrutura da molécula sob estudo, solvatada empregando um modelo de contínuo dielétrico mais moléculas discretas do solvente interagindo com posições-chave da molécula (posições onde interações específicas soluto-solvente ocorrem). Esses cálculos foram feitos empregando-se a Teoria do Funcional de Densidade (funcional híbrido B3LYP) e diferentes conjuntos de bases atômicas (resultados aceitáveis foram obtidos com o emprego dos conjuntos de bases

atômicas TZVP, 6-31G(d,p) e cc-PVTZ, tanto para os sistemas em estudo, como para outros sistemas 'push-pull'; b) Cálculo de energia, efetuado com o modelo PM3 juntamente com COSMO (especificando o solvente empregado), a partir do conjunto previamente otimizado (empregando palavras-chave apropriadas (**Seção 3.4**) para a estimativa de parâmetros ópticos não-lineares).

Na **Tabela 11** são apresentados valores de $\langle \beta_{Tot} \rangle$ e $\langle \alpha \rangle$ calculados para os compostos (1) e (2) sob diferentes condições.

Tabela 11. Valores calculados para a $\langle \beta_{Tot} \rangle$ e $\langle \alpha \rangle$ para os compostos estudados, e conjuntos de bases atômicas empregadas.

Sistema estudado	$\langle \beta_{Tot} \rangle \times 10^{30}$ (cm ⁵ /esu)	Conjunto de bases atômicas empregado na otimização	$\langle \alpha \rangle \times 10^{24}$ (cm ³)
Composto (1) + MeOH discreto	243	6-31g(d)	75,32
Composto (1) + PCM-MeOH	279	6-31g(d)	75,76
Composto (1) + MeOH discreto + PCM-MeOH	300	6-31g(d)	77,96
Composto (1) + MeOH discreto + IEFPCM-MeOH	301	6-31g(d)	78,00
Composto (1) + MeOH discreto	212	cc-PVTZ	73,38
Composto (2) + MeOH discreto	565	6-31g(d)	85,38
Composto (2) + MeOH discreto	561	cc-PVTZ	84,44
Composto (2) + PCM-MeOH	820	6-31g(d)	87,15
Composto (2) + MeOH discreto + PCM-MeOH	899	6-31g(d)	93,38
Composto (2) + MeOH discreto + IEFPCM-MeOH	979	6-31g(d)	94,81

Como se pode notar, os resultados obtidos tanto com o modelo PCM como com o IEFPCM tendem a resultados muito próximos. Considerando-se que a aplicação do modelo IEFPCM envolve um esforço computacional maior, o seu emprego no sentido de obter uma maior convergência entre resultado teórico e experimental não deve se justificar. Por outro lado, a associação da molécula-problema com moléculas discretas de solvente, em combinação com

o modelo de contínuo dielétrico, tende a melhorar ainda mais a convergência entre os parâmetros teóricos e experimentais estudados [23].

Kanis e colaboradores têm sugerido que valores de β_{vec} com magnitudes entre 100 e 1000 x 10⁻³⁰ cm⁵ seu⁻¹ são considerados muito grandes [6]. Mesmo assim, um exercício de ‘Engenharia Molecular’ foi efetuado sobre esses compostos, com o intuito de avaliar a possibilidade de potencializar as propriedades ONL apresentadas por esses compostos.

Com a substituição do grupo 3”,4”,5”-trimetóxi-fenil, do composto (1), por um grupo metila, em um cálculo tipo molécula-problema + PCM-MeOH, empregando 6-31g(d) como conjunto de bases atômicas, obteve-se,

$$\langle \beta_{Tot} \rangle = 280 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu};$$

$$\langle \alpha \rangle = 56,45 \times 10^{-24} \text{ cm}^3;$$

$$\mu = 12,7338 \text{ Debye.}$$

O que confirma a pouca importância desse grupo lateral na definição da magnitude da primeira hiperpolarizabilidade desse composto. Sua eliminação acabou por resultar em diminuição de cerca de 25% na polarizabilidade da molécula, e de 7,5% no momento de dipolo (**Tabela A1**, Apêndice), fato que poder-se-ia considerar indesejável.

Em hipótese, tanto a polarizabilidade como a primeira hiperpolarizabilidade desse derivado poderiam ser ampliadas, por exemplo, pelo aumento da capacidade doadora de elétrons sobre o grupo tiofeno. Um exercício como este foi feito adicionando-se um segundo grupo doador de elétrons (um grupo dimetilamino) na posição 5 do grupo tiofeno (**Figura 24**). O resultado foi uma espécie com os seguintes parâmetros ONL,

$$\langle \beta_{Tot} \rangle = 918 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu};$$

$$\langle \alpha \rangle = 77,22 \times 10^{-24} \text{ cm}^3;$$

$$\mu = 21,6288 \text{ Debye.}$$

Pode-se observar um aumento bastante expressivo para esses três parâmetros (respectivamente 228%, 37% e 70%) quando comparados ao derivado sem o grupo 3',4',5'-trimetóxiifenil, e, quando comparado ao composto (1) apenas, um expressivo aumento da $\langle \beta_{Tot} \rangle$.

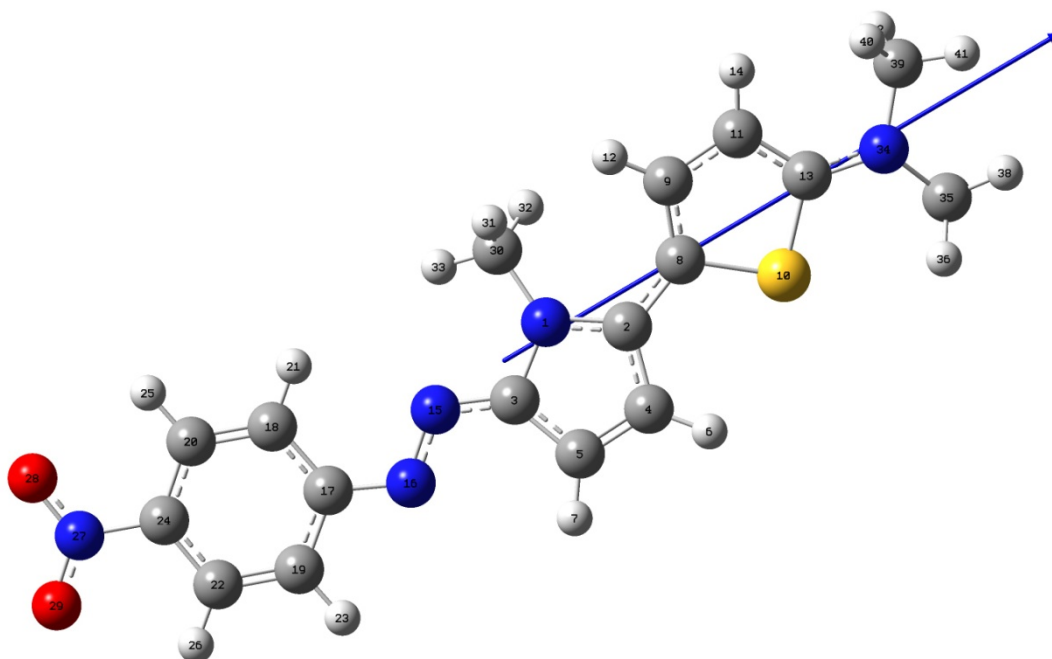


Figura 24. Representação do composto 1- metil -2-(2'-(5'-dimetilaminotienil) - 5 - (4'''-nitrofenilazo) pirrol, cujo 'design' foi proposto por "Engenharia Molecular".

A estrutura desse derivado mostra-se bem mais planar que a do composto (1), em parte graças à substituição do volumoso grupo 3',4',5'-trimetóxiifenil por um grupo metila, e pela inclusão de um grupo dimetilamino na posição 5 do grupo tiofeno. Essas alterações potencializam a transferência de carga intramolecular, resultando, em princípio, em um derivado com características ONL superiores à do seu predecessor. É claro que simulações adicionais precisam ser feitas, como por exemplo, avaliar as características da transição $S_0 \rightarrow S_1$ em solução, sua dependência com o solvente (solvatocromismo ou não), como se comporta a $\Delta E(S_2, S_1)$ com o solvente, antes de propor a síntese de um ou mais derivados, visando sua aplicação em tecnologias fotônicas.

Já para o composto (2), um aumento no número de tiofenos, de três para cinco, supondo que esses grupos devem possuir papel fundamental para

a formação da ponte π entre os grupos doador e aceptor de elétron, não resultou em aumento da $\langle\beta\rangle$. Os parâmetros estimados para esse novo derivado (5^{IV}-dicianovinil-2-piperidino-5,2':5',2'':5'',2''':5''',2^{IV}-pentatieno), otimizado em um contínuo dielétrico (PCM) simulando o metanol, empregando 6-31g(d) como conjunto de bases atômicas, foram,

$$\langle\beta_{Tot}\rangle = 547 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1};$$

$$\langle\alpha\rangle = 117,70 \times 10^{-24} \text{ cm}^3;$$

$$\mu = 21,7616 \text{ Debye.}$$

Com uma redução de cerca de 33% no valor da $\langle\beta_{Tot}\rangle$ estimada para o composto (2). Por outro lado, nessas mesmas condições, a polarizabilidade média estimada para esse novo derivado é cerca de 35% maior. Uma diminuição de cerca de 3% foi constatada no momento de dipolo estimado para esse derivado frente ao estimado para o composto (2) (**Tabela A1**, Apêndice).

Uma segunda alteração foi executada, considerando-se a adição de mais um grupo aceptor de elétrons sobre o grupo dicianoetenil. O composto 5''-tricianovinil-2-piperidino-2,2':5',2''-tertiofeno (Figura 25). Os seguintes parâmetros ópticos foram estimados,

$$\langle\beta_{Tot}\rangle = 2274 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1};$$

$$\langle\alpha\rangle = 109,78 \times 10^{-24} \text{ cm}^3;$$

$$\mu = 31.2587 \text{ Debye.}$$

Respectivamente, cerca de 177%, 26%, e 39% maiores que os parâmetros estimados para o composto (2).

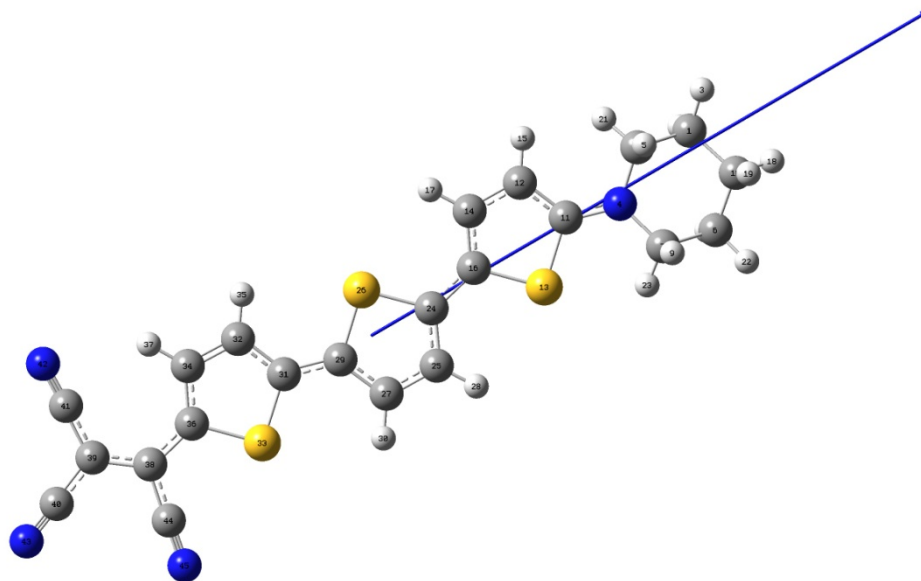


Figura 25. Representação do composto 5''-tricianovinil-2-piperidino-2,2': 5',2''-tertiofeno, cujo 'design' foi proposto por "*Engenharia Molecular*".

Certamente, como exposto para o derivado cujo design visando potencializar parâmetros ONL foi proposto a partir do composto (1), é claro que simulações adicionais precisam ser feitas também para este derivado, antes de se propor sua síntese, visando aplicações em tecnologias fotônicas.

A seguir é apresentada uma estimativa de parâmetros ONL feita para o composto 4-nitro-4'-aminoestilbeno (**Figura 26**), para o qual a primeira hiperpolarizabilidade foi descrita experimentalmente [2], tomando por base a associação molécula-problema + moléculas discretas de solvente efetuando interações específicas,

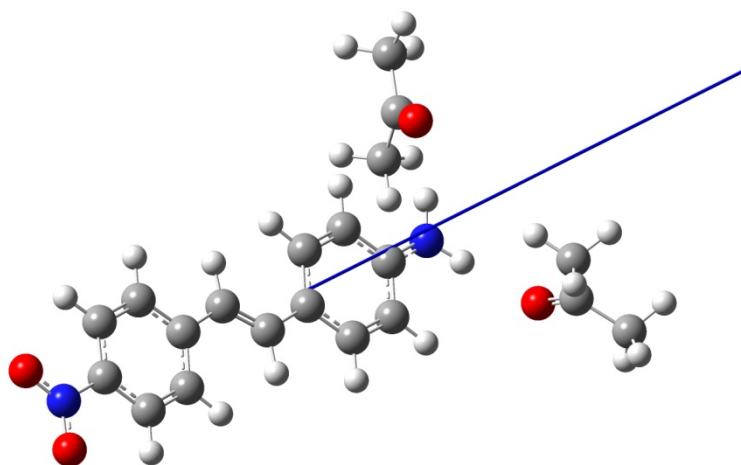


Figura 26. Representação do composto 4-nitro-4'-aminoetilbenzo interagindo com duas moléculas de acetona. Observa-se na figura uma representação do vetor momento de dipolo ($|\mu| = 14,6471$ Debye) partindo do centro de massa da molécula (fator de escala = 0,5).

A β medida experimentalmente em acetona, é igual a $(260 \pm 35) \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ [2]. Os valores apresentados na **Tabela 12** referem-se a estimativas feitas com a aplicação de diferentes conjuntos de bases atômicas. Vê-se que com o aumento da complexidade do conjunto de bases atômicas o valor estimado para a $\langle \beta_{tot} \rangle$ aparenta convergir para algo em torno de $290 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$, valor bastante coerente com o proposto experimentalmente por Oudar [2], sobretudo quando o desvio na estimativa experimental é considerado.

Tabela 12. Estimativas teóricas para a polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade do composto 4-nitro-4'-aminoestilbeno em acetona, empregando metodologia de cálculo proposta por Machado e colaboradores [23].

$\langle \beta_{tot} \rangle \times 10^{30}$ (cm ⁵ /esu)	$\langle \alpha \rangle \times 10^{24}$ (cm ³)	Conjunto de Bases
301	52,06	6-31g(d,p)
294	51,57	TZVP
291	51,31	cc-PVTZ

O cálculo da $\langle \beta_{Tot} \rangle$ baseado na molécula-problema associada a moléculas discretas de solvente e envolvidas por um contínuo dielétrico com características do solvente, aparentemente resulta em valores que convergem mais com os reportados experimentalmente, do que quando se considera apenas a molécula interagindo com um contínuo dielétrico característico do solvente [23].

A associação de uma molécula-problema mais moléculas discretas de solvente, efetuando interações específicas com o soluto, todas envolvidas por um contínuo dielétrico característico do solvente, implicou em resultados muito superiores aos reportados até então. No entanto, este é um procedimento trabalhoso e demorado. A aplicação desta metodologia na estimativa da $\langle \beta_{tot} \rangle$ relativa ao composto 2-(4'-N,N-dietilaminofenildiazenil)-5-nitrotiazol resultou em valor muito próximo do estimado por espalhamento hiper-Rayleigh [7]. O valor estimado em metanol com base nesta metodologia foi $1711 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$, com um desvio de menos de 0,8 % relativo ao valor experimental médio (Figura 27).

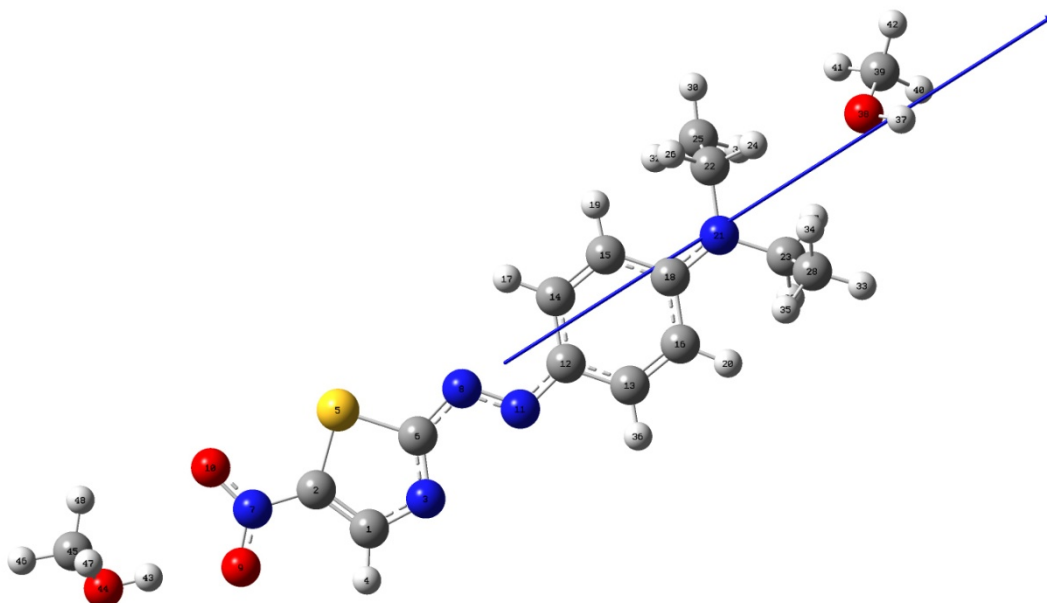


Figura 27. Representação do modelo que resultou na estimativa de uma $\langle \beta_{tot} \rangle = 1711 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ para o composto 2-(4'-N,N-diethylaminofenildiazenil)-5-nitrotiazol. O valor experimental, medido por espalhamento hiper-Rayleigh é $1724 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ [7]. Os demais parâmetros estimados teoricamente foram $\langle \alpha \rangle = 87,76 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ e $\mu = 27,420$ Debye. O modelo SCRF COSMO foi empregado na estimativa dos parâmetros ONL, enquanto que o modelo PCM foi empregado na otimização do 'cluster'.

Considerando-se um modelo envolvendo quatro moléculas discretas de metanol interagindo com pontos específicos deste composto, mais a aplicação de um modelo de contínuo dielétrico representando o solvente na otimização (PCM), assim como no cálculo das propriedades ONL (COSMO), o resultado

$$\langle \beta_{Tot} \rangle = 1488 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1};$$

$$\langle \alpha \rangle = 90,21 \times 10^{-24} \text{ cm}^3;$$

$$\mu = 27,4820 \text{ Debye.}$$

embora seja cerca de 14% inferior ao valor estimado experimentalmente, um desvio aceitável, sobretudo considerando-se que tanto as quantidades calculadas como as medidas são expectativas de um valor médio real. O procedimento empregado fornece um resultado para a $\langle \beta_{Tot} \rangle$ mais convergente com o valor médio estimado experimentalmente do que o fornecido em cálculo envolvendo apenas a molécula-problema e quatro moléculas discretas de solvente (**Figura 28**).

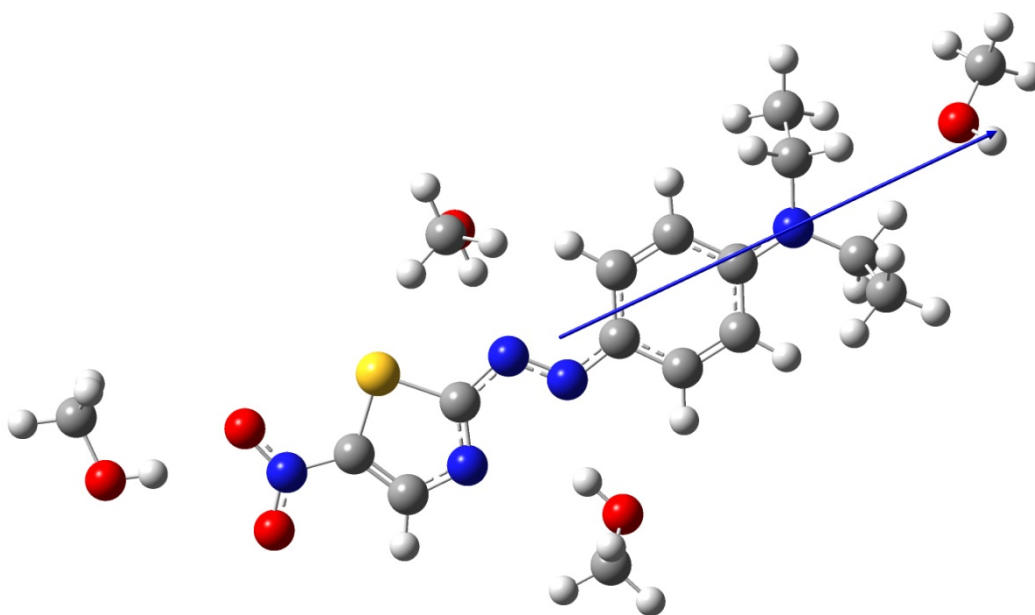


Figura 28. Representação do modelo que resultou na estimativa de uma $\langle \beta_{tot} \rangle = 1227 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ para o composto 2-(4'-N,N-dietilaminofenildiazenil)-5-nitrotiazol (otimização sem cálculo SCRF). O valor experimental, medido por espalhamento hiper-Rayleigh é $1724 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ [7]. Os demais parâmetros estimados teoricamente foram $\langle \alpha \rangle = 77,69 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ e $\mu = 19,9382$ Debye. Um modelo SCRF (COSMO) só foi empregado na estimativa dos parâmetros ONL.

Em princípio, a estimativa teórica dessas propriedades mostra-se muito dependente de uma boa descrição da vizinhança da molécula estudada. Essa boa descrição depende do número de moléculas-sonda (moléculas discretas

do solvente) interagindo com pontos específicos da molécula-problema, e da inclusão de um modelo de contínuo dielétrico adequado. Isso implica em estimativas melhores das propriedades ONL, no entanto a um custo computacional elevado, sobretudo quando a opção é pelo emprego de conjuntos de bases atômicas mais elaboradas.

4.6 Referências Bibliográficas

1. Yesodha, S. K., Sadashiva Pillai, C. K., Tsutsumi, N., *Prog. Polym. Sci.*, 29 45, **2004**.
2. Oudar, J. L., *J. Chem. Phys.*, 67, 446, **1977**.
3. Cheng, L.T., Tam, W., Marder, S.R., Stiegman, A.E., Rikken, G., Spangler, C.W., *J. Phys. Chem.*, 95, 10643, **1991**.
4. Benková, Z., Černušák, I., Zahradník, P., *Struct. Chem.*, 17, 287, **2006**.
5. Mançois, F., Rodriguez, V., Pozzo, J.-L., Champagne, B., Castet, F., *Chem. Phys. Lett.*, 427, 153, **2006**.
6. Kanis, David R., Ratner, Mark A., Marks, Tobin J., *Chem. Rev.* 94, 195, **1994**.
7. 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., Oliveira-Campos, A. M. F., Fonseca, A. M., Rodrigues, Lígia M., Nkeonye, P. O., Hrdina, R. *J. Photochem. Photobiol., A*, 199, 23, **2008**.
8. a) Reichardt, C., *Chem. Rev.*, 94, 2319, **1994**; b) Reichardt, C. In: *Solvents and Solvation Effects in Organic Chemistry*; VCH: Weinheim, **1990**.

9. Lakowicz, J.R. In: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **1999**.
10. Kosower, E. M. In: *An Introduction to Physical Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1968**.
11. McRae, E. G. *J. Phys. Chem.*, 61, 562, **1957**; c) Lippert, E. *Z. Elektrochem.*, 61, 952, **1957**.
12. Suppan, P., *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 50, 293, **1990**.
13. Machado, A. E. H., Severino, D., Ribeiro, J., De Paula, R., Gehlen, M. H., Oliveira, H. P. M., Matos, M. S., Miranda, J. A., *Photochem. Photobiol. Sci.*, 3, 79, **2004**.
14. a) Turro, N. J. In: *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, USA, **1991**; b) Gilbert, A., Baggot, J. In: *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1991**.
15. a) Costa, S.P.G.; Griffiths, J.; Kirsch, G. E. Oliveira-Campos, A.M.F., *Annales de Quimica*. Int. Ed. 94,186-188, **1998**.; b) Barachevsky, V.A.; Oliveira-Campos, A.M.F.; Stebunova, L.V.; Chudinova, G.K.; Avakyan, V.G.; Maslianitsin, I.A.; Shigorin, V.D., *J. Sci. Appl. Photography* (Russian) 47, 4-8, **2002**; c) Raposo, M. Manuela M., Sousa, Ana M. R. C., Fonseca, A., Maurício C., Kirsch, G., *Tetrahedron*, 61, 8249, **2005**.
16. Harris, D. C., Bertolucci, M. D. In: *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to vibrational and electronic spectroscopy*, Dover, New York, 1989.
17. Prasad, P. R., Williams, D. J., In: *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*, Wiley-Interscience, New York, **1991**.
18. Seixas de Melo, J., Becker, R. S., Maçanita, A. L., *J. Phys. Chem.*, 98, 6054, **1994**.

- 19.** Machado, A. E. H., Rodrigues, L., Gupta, S., Oliveira-Campos, A. M. F., Silva, A., *J. Mol. Struct.*, 738 (2005) 239.
- 20.** Likowski, P.; Koll, A.; Karpfen, A.; Wolschann, P., *Chem. Phys. Lett.*, 370, 74, **2003**.
- 21.** Parusel, A. B. J., *Chem. Phys. Lett.*, 340 531, **2001**.
- 22.** a) Koch, W., Holthausen, M. C., *In: A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd ed., Willey-VCH, **2001**; b) Marques, M. A. L. *In: Time-dependent Density Functional Theory*. Springer, **2006**.
- 23.** Machado, A. E. H., Relatório Interno. Laboratório de Fotoquímica. Universidade Federal de Uberlândia. 2008.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Na presente dissertação foram caracterizados dois compostos fotoativos aparentemente atraentes para emprego em tecnologias fotônicas.

Os resultados apresentados sugerem que ambos os compostos possuem características que os remete para a classe dos compostos passíveis de aplicação em óptica não-linear. Diferentes parâmetros relacionados com essa tendência foram avaliados, demonstrando isso.

Os dados coletados sugerem que ambos os compostos devem possuir valores expressivos para a primeira hiperpolarizabilidade. Também suas polarizabilidades médias foram estimadas, sugerindo-se que elas devem apresentar valores bastante expressivos. O mesmo ocorre para os momentos de dipolo, tanto para o estado fundamental como para o primeiro estado excitado também foram estimados (neste último caso, apenas simulou-se a geometria do estado S_1 para ambas as moléculas em meio metanólico, empregando-se um modelo de contínuo dielétrico e o método CIS). A partir daí e da avaliação de outros parâmetros experimentais e teóricos, pode-se verificar que esses compostos cumprem os três importantes requisitos requeridos para compostos atraentes para emprego em tecnologias fotônicas:

- (a) Estados excitados com energia muito próxima da do estado fundamental;
- (b) Forças de oscilador consideráveis para a transição eletrônica do estado fundamental para o excitado;
- (c) Diferença considerável entre os momentos de dipolo dos estados fundamental e excitado.

Pode-se ainda visualizar, do ponto-de-vista teórico, os requisitos de assimetria e deslocalização eletrônica, importantes para favorecer a

transferência intramolecular de carga (TIC), resultando em expressivas propriedades ONL para esses compostos.

O fato de ambos os compostos serem sistemas '*push-pull*', permitiu com certa facilidade exercitar o '*design*' de derivados a partir de modificações introduzidas em suas estruturas. Para o composto (**1**), por exemplo, constatou-se que a existência do grupo 3",4",5"-trimetóxi-fenil era inócua e até certo ponto prejudicial para suas propriedades ONL. Os resultados apresentados sugerem a substituição deste grupo por um grupo metila, o qual possui ação, embora limitada, como doador de carga eletrônica, e a inclusão de um grupo dietilamino na posição 5 do tiofeno. O resultado esperado é um aumento bastante expressivo, em meio metanólico, para os três parâmetros estudados (respectivamente 228%, 37% e 70%, para a $\langle \beta_{Tot} \rangle$, $\langle \alpha \rangle$ e μ), relativo ao composto original.

Com o mesmo intuito, para o composto (**2**), foram propostos derivados, sendo que foi o composto 5"-tricianovinil-2-piperidino-2,2':5',2"-tertiofeno o que apresentou variações mais expressivas nos parâmetros avaliados (respectivamente, cerca de 177%, 26%, e 39% maiores que os parâmetros $\langle \beta_{Tot} \rangle$, $\langle \alpha \rangle$, e μ estimados para o composto (**2**)).

A metodologia que permitiu a estimativa das propriedades analisadas ainda se encontra em desenvolvimento. No entanto, resultados obtidos para outros sistemas conhecidos e reportados neste trabalho, mostram que a qualidade dos dados fornecidos é excelente.

Os valores expressivos de α , β e μ estimados mediante emprego de métodos da mecânica quântica para esses compostos em solução, sugerem que eles são realmente bons candidatos para aplicação em tecnologias fotônicas. Apesar da falta de informações quantitativas para os parâmetros avaliados, a metodologia de cálculo empregada, embora ainda em fase de refinamento, mostra-se bastante confiável, considerando-se as estimativas da primeira hiperpolarizabilidade feitas para outros sistemas.

A combinação de métodos da Teoria do Funcional de Densidade, moléculas discretas de solvente executando interações específicas com o soluto, e modelos contínuos de solvente (MCS), e metodologias semiempíricas

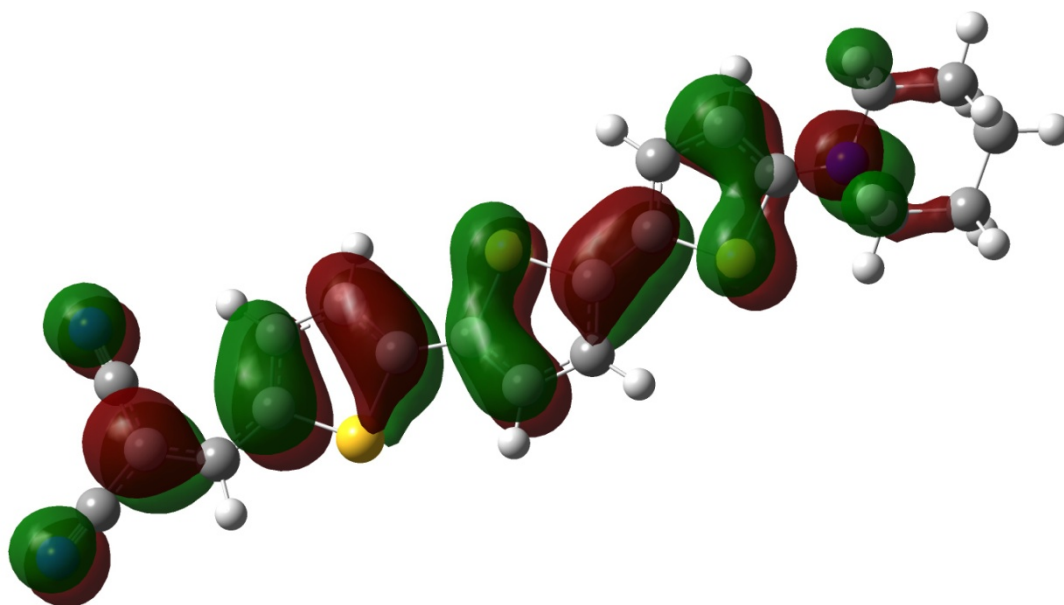
associadas a modelos contínuos de solvente (MCS), mostrou-se plenamente capaz de fornecer dados teóricos de excelente qualidade acerca de parâmetros ONL para os compostos estudados.

A despeito de tudo o que foi exposto, considera-se ainda que a reprodução teórica das condições experimentais de forma a fornecer bons dados quantitativos de propriedades ONL para outros sistemas deve ser considerada ainda uma difícil tarefa.

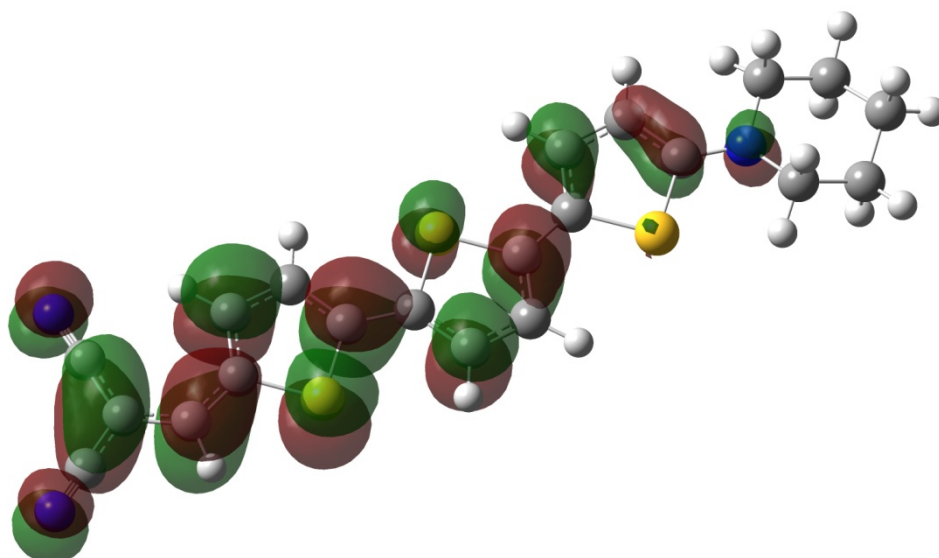
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Medidas físicas visando estimar a β e outros parâmetros ONL associados a esses compostos;
2. Aprimoramento da metodologia que permite estimativas mais seguras de parâmetros ONL para sistemas '*push-pull*';
3. Extensão da metodologia para outros sistemas;
4. Estudos visando descrever um diagrama de estados para esses compostos;
5. Proposição de sínteses para os compostos aparentemente mais viáveis;
6. Caracterização dos derivados propostos;
7. Estudos visando o desenvolvimento de tecnologias fotônicas viáveis baseadas nos derivados mais promissores.

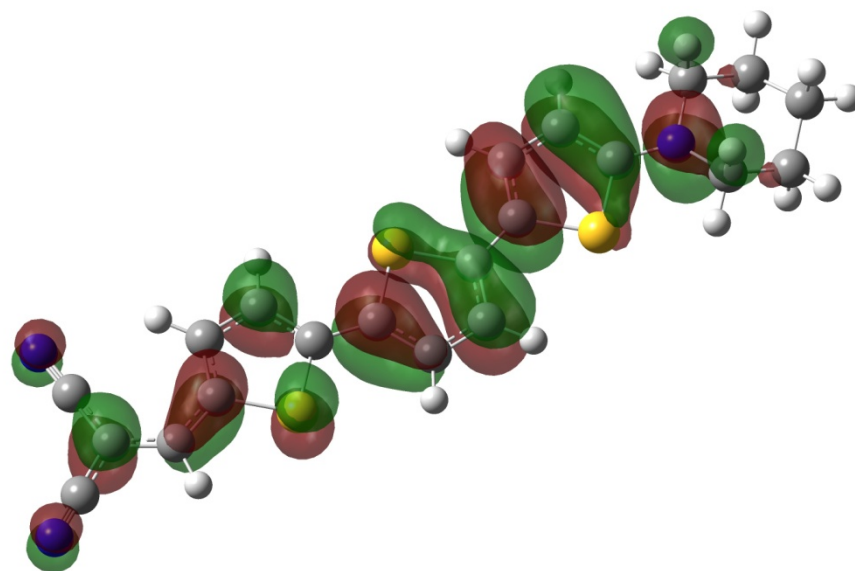
APÊNDICE



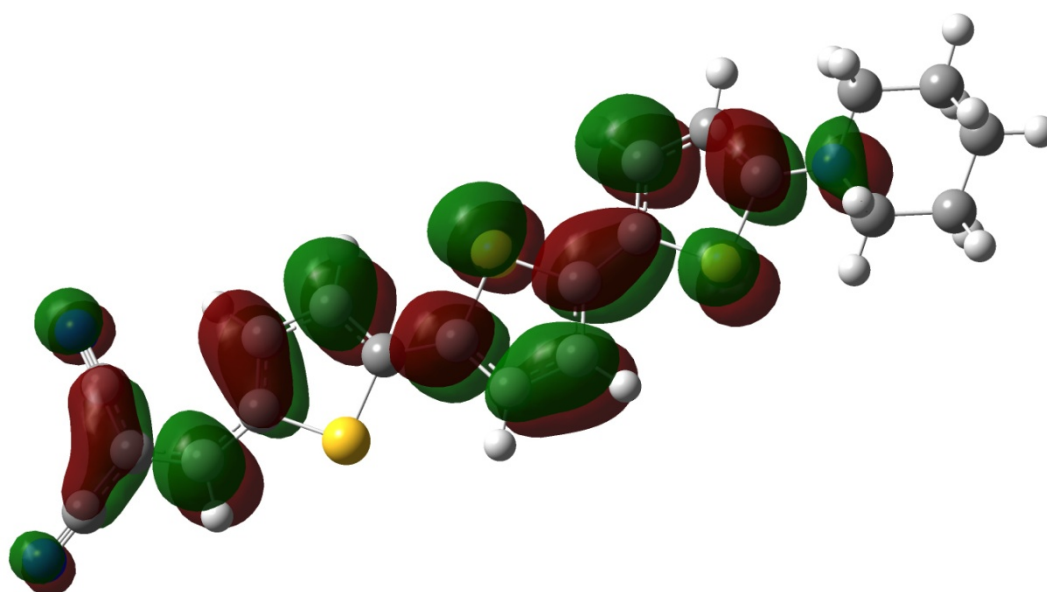
HOMO-1



LUMO



HOMO



LUMO+1

Figura A1. OM envolvidos na transição $S_0 \rightarrow S_2$ para o composto (2):

HOMO-1→LUMO	0,51291
HOMO→LUMO+1	-0,45953

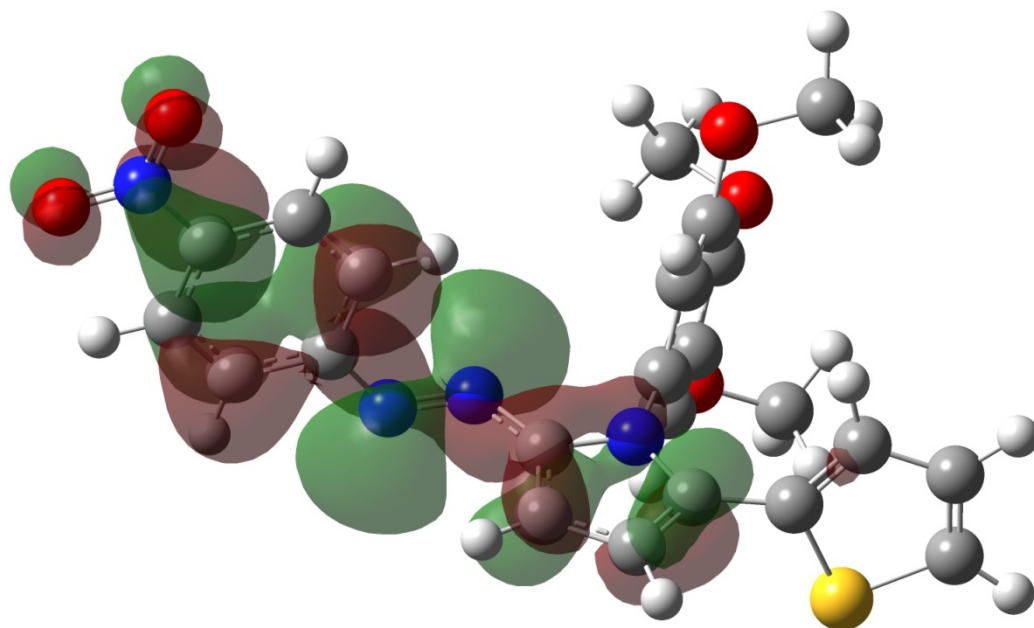
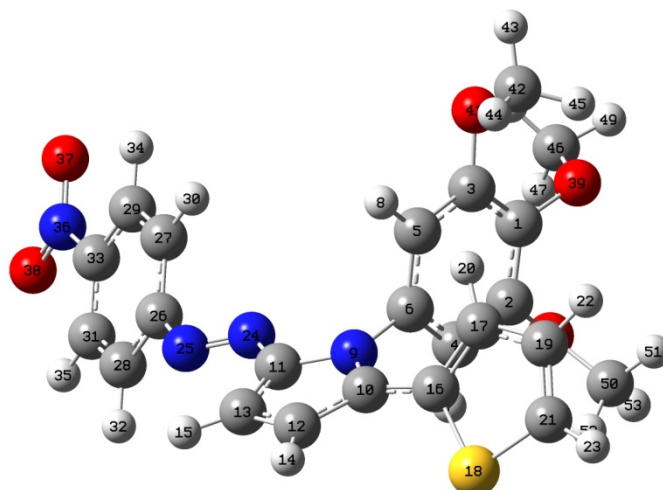
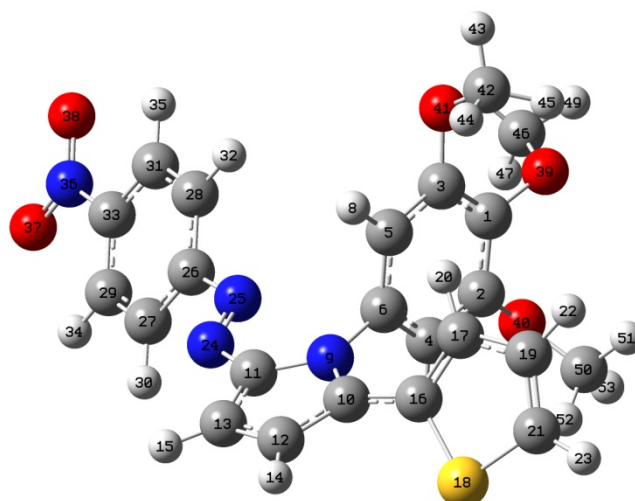


Figura A2. OM envolvidos no estado S₁ relaxado do composto (1), indicando a participação de orbitais não ligantes do grupo azo no processo de TIC.



Confômero B – o mais estável



Confômero A

Figura A3. Representação dos dois confômeros possíveis para o composto (1). No detalhe, o gráfico da rotação do diedro N(25)N(24)C(11)N(9), identificando as formas **A** e **B** (a mais estável).

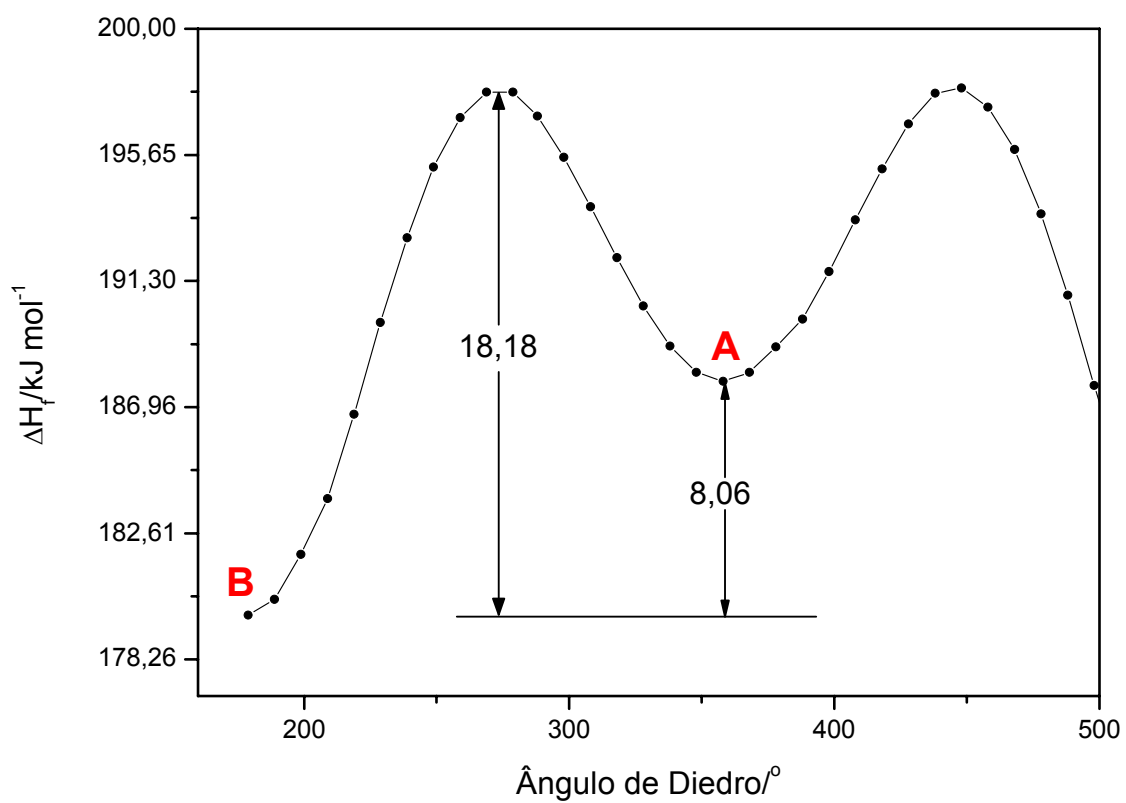


Figura A4. Gráfico da rotação do diedro N(25)N(24)C(11)N(9), identificando as formas **A** e **B** do composto (1).

Tabela A1. Momentos de dipolo estimados (SCRF=PCM) para os compostos (1) e (2) solvatados.

Solvente	$E_T(30)/\text{kcal mol}^{-1}$	$\mu(S_0)/\text{Debye}$	
		(1)	(2)
Tolueno	33,9	11,2287	18,6382
Clorobenzeno	36,8	12,3321	20,7500
Clorofórmio	39,1	12,4124	20,4770
Diclorometano	40,7	13,0576	21,4605
N,N-DMF	43,2	13,7267	22,5422
DMSO	45,1	13,7983	22,5676
Acetonitrila	45,6	13,7453	22,4976
Etanol	51,9	13,6277	22,3400
Metanol	55,4	13,7669	22,4740

Tabela A2. Correlação entre a diferença de energia entre os estados S_2 e S_1 e a polaridade do solvente, para os compostos (1) e (2), para alguns dos solventes empregados neste estudo.

Solvente	$\Delta E(S_2, S_1)/\text{eV (kJ mol}^{-1})$		$E_T(30)/\text{kcal mol}^{-1}$
	(1)	(2)	
Tolueno	0,0074 (0,71)	1,0128 (97,63)	33,9
Clorobenzeno	0,0049 (0,47)	1,0266 (98,96)	36,8
Clorofórmio	0,0524 (5,05)	1,0155 (97,88)	39,1
DMF	0,0668 (6,44)	1,0008 (96,47)	43,2
DMSO	0,1074 (10,35)	1,0244 (98,74)	45,1
Acetonitrila	0,0784 (7,56)	1,0032 (96,70)	45,6
2-propanol	—	—	48,4
1-butanol	—	—	49,7
1-propanol	—	—	50,7
Etanol	0,0765 (7,37)	0,9985 (96,25)	51,9
Metanol	0,0732 (7,06)	0,9998 (96,37)	55,4

1 eV = 96,39235 kJ mol⁻¹

Produção Científica/Bibliográfica (2007-2008)

A) Comunicações Científicas

1. MACHADO, A. E. H., UENO, Leonardo T., OLIVEIRA, Guedmiller S., ARAÚJO, D. M. S., GOMES, W. R., HIPÓLITO, A. F., PEREIRA, P. F. *Caracterização Fotofísica e Fotoquímica de Compostos com Potencial Aplicação em Óptica Não-Linear*. In: **VIII Encontro Interno XII Seminário de Iniciação Científica**, 2008, Uberlândia, MG.
2. MACHADO, A. E. H., OLIVEIRA, Guedmiller S., ARAÚJO, D. M. S., GOMES, W. R., PEREIRA, P. F., HIPÓLITO, A. F., BARBOSA NETO, N. M. *Estimativa da primeira hiperpolarizabilidade do composto 1 - (3", 4", 5" - trimetoxifenil) -2-(tienil) -5- (4"" - nitrofenilacoazo) pirrol, empregando métodos de estrutura eletrônica*. In: **II Escola Avançada de Óptica e Fotônica**, 2008, São Carlos, SP.
3. OLIVEIRA, Guedmiller S., ARAÚJO, D. M. S., RAPOSO, M. M. M., GOMES, W. R., HIPÓLITO, A. F., PEREIRA, P. F. *Previsão do Espectro de um Corante Azo com potencial para aplicação em Óptica Não-Linear*. In: **31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2008, Águas de Lindóia, SP.
4. ARAÚJO, Diesley M. S., GOMES, Weverson R., OLIVEIRA, Guedmiller S., HIPÓLITO, A. F., PEREIRA, P. F., MACHADO, A. E. H., UENO, Leonardo T., PAULA, Rodrigo de, CAVALEIRO, José A. S. *Estudo fotofísico e teórico envolvendo dois novos derivados de porfirina*. In: **4ª SEMANA ACADÊMICA**, 2007, Uberlândia, MG.

B) Artigo Publicado em Periódico

MACHADO, A. E. H., BARBOSA NETO, N. M., UENO, Leonardo T., DE PAULA, L. F., ARAÚJO, D. M. S., OLIVEIRA, Guedmiller S., GOMES, W. R., DE PAULA, Rodrigo, FRANZEN, P. L., ZILIO, S. C., OLIVEIRA-CAMPOS, A. M. F., FONSECA, A. M., RODRIGUES, L. M., NKEONYE, P. O., HRDINA, Radim. *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, p.23 - 33, 2008.

C) Artigo em fase de redação

MACHADO, A. E. H., BARBOSA NETO, N. M., UENO, Leonardo T., ARAÚJO, D. M. S., OLIVEIRA, Guedmiller S., GOMES, W. R., HIPÓLITO, A. F., PEREIRA, P. F., RAPOSO, M. Manuela M., **(AINDA SEM TÍTULO)**.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)