



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)
INSTITUTO DE FÍSICA (IF)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

MURILO BENEDITO MARTINS FERREIRA

**Estudo dos efeitos de solventes nas
propriedades ópticas não lineares em
derivados de Azo-Carbazole.**

GOIÂNIA
2026



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

Murilo Benedito Martins Ferreira

3. Título do trabalho

Estudo dos efeitos de solventes nas propriedades ópticas não lineares em derivados de Azo-Carbazole

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

- a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);
 - b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.
- O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Murilo Benedito Martins Ferreira, Discente**, em 28/04/2026, às 09:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tertius Lima Da Fonseca, Professor do Magistério Superior**, em 29/04/2026, às 09:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6156536** e o código CRC **0511336B**.

Referência: Processo nº 23070.013134/2026-18

SEI nº 6156536

MURILO BENEDITO MARTINS FERREIRA

Estudo dos efeitos de solventes nas propriedades ópticas não lineares em derivados de Azo-Carbazole.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, como requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física

Linha de pesquisa: Física Atômica e Molecular

Orientador: Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca

GOIÂNIA
2026

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Ferreira, Murilo Benedito Martins
Estudo dos efeitos de solventes nas propriedades ópticas não lineares em derivados de Azo-Carbazole. [e-books] / Murilo Benedito Martins Ferreira. - 2026.

64 f.: il. 2026

Orientador: Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2026.

Ilustrações.

Bibliografia.

Inclui: lista de figuras, lista de tabelas.

1. Azo-carbazol. 2. Teoria do Funcional da Densidade (DFT). 3. Modelo Contínuo Polarizável (PCM). 4. Hiperpolarizabilidade. 5. Óptica Não Linear (NLO).

I. Fonseca, Tertius Lima da, orient. II. Título.

CDU 539



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE FÍSICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 234 da sessão de Defesa de Dissertação de Murilo Benedito Martins Ferreira, que confere o título de Mestre em Física, na área de concentração em Física.

Ao 1º dia do mês de abril de 2026, a partir das 14h00min, no Laboratório de Mídias do Instituto de Física, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada “Estudo dos efeitos de solventes nas propriedades ópticas não lineares em derivados de Azo-Carbazole”. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor Tertius Lima da Fonseca (IF/UFG), com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor Rodrigo do Monte Gester (FAFIS/UNIFESSPA), membro titular externo, cuja participação aconteceu por meio de videoconferência; e Professor Doutor Salviano de Araújo Leão (IF/UFG), membro titular interno. Durante a arguição, os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido o candidato aprovado pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor Tertius Lima da Fonseca, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos membros da Banca Examinadora, ao 1º dia do mês de abril de 2026.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Tertius Lima Da Fonseca, Professor do Magistério Superior**, em 10/04/2026, às 15:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Salviano De Araujo Leao, Professor do Magistério Superior**, em 14/04/2026, às 15:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo do Monte Gester, Usuário Externo**, em 30/04/2026, às 11:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6079195** e o código CRC **A6632770**.

Referência: Processo nº 23070.013134/2026-18

SEI nº 6079195

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo amor e perseverança que me tem concedido. Aos meus pais por todo o apoio e carinho. Aos companheiros de percurso com quem sempre pude aprender mais. Ao LaMCAD/UFG por fornecer os recursos computacionais que possibilitaram este trabalho. E, é claro, ao orientador Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca e por todo apoio.

“Porque Deus amou o mundo de tal maneira que deu o seu Filho unigênito, para que todo aquele que nele crê não pereça, mas tenha a vida eterna. João 3:16”

– **Jesus Cristo**

RESUMO

Materiais orgânicos baseados em derivados de azo-carbazol têm despertado grande interesse em aplicações fotônicas e optoeletrônicas devido ao seu alto caráter push-pull. Este trabalho apresenta um estudo de sete compostos de azo-carbazol, empregando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), sua extensão dependente do tempo (TDDFT) e o Modelo Contínuo Polarizável (PCM). O objetivo é avaliar como o meio solvente influencia suas propriedades geométricas e de óptica não linear (NLO). Foram calculados os momentos de dipolo nos estados fundamental e excitado, espectros de absorção, primeiras hiperpolarizabilidades (β_{HRS}) e razões de despolarização, utilizando funcionais híbridos com correção de longo alcance.

Os resultados indicam uma distinção clara entre os substituintes: grupos doadores de elétrons induzem polarização local, mas resultam em valores modestos de β_{HRS} e DR quase isotrópico. Em contraste, grupos aceitadores fortes que estabilizam os estados de transferência de carga, aumentando significativamente a variação do momento de dipolo ($\Delta\mu$) e elevando a resposta não linear β_{HRS} . Observou-se também que a solvatação em meios polares amplifica essas tendências, provocando desvios batocrômicos nos espectros de absorção e incrementos na resposta NLO superiores a 200% em alguns casos. A análise feita através do modelo de dois níveis confirma uma forte correlação entre $\Delta\mu$ e a hiperpolarizabilidade estabelecendo diretrizes importantes para o design racional de cromóforos orgânicos eficientes para a fotônica.

Palavras - chave: Azo-carbazol, Teoria do Funcional da Densidade (DFT), Modelo Contínuo Polarizável (PCM), Hiperpolarizabilidade, Óptica Não Linear (NLO).

ABSTRACT

Organic materials based on azo-carbazole derivatives have attracted significant interest in photonic and optoelectronic applications due to their push-pull character. This work presents a theoretical study of seven azo-carbazole compounds, employing Density Functional Theory (DFT), its time-dependent extension (TDDFT), and the Polarizable Continuum Model (PCM). The aim is to evaluate how the solvent medium influences their geometric and nonlinear optical (NLO) properties. Ground- and excited-state dipole moments, absorption spectra, first hyperpolarizabilities (β_{HRS}), and depolarization ratios were computed using long-range corrected hybrid functionals.

The results indicate a clear distinction between the substituents: electron-donating groups induce local polarization but result in modest β_{HRS} values and nearly isotropic behavior. In contrast, strong acceptor groups stabilize charge-transfer states, significantly increasing the dipole-moment variation ($\Delta\mu$) and enhancing the nonlinear response β_{HRS} . It was also observed that solvation in polar media amplifies these trends, causing bathochromic shifts in the absorption spectra and increments in the NLO response exceeding 200% in some cases. The analysis performed using the two-state model confirms a strong correlation between $\Delta\mu$ and hyperpolarizability, establishing important guidelines for the rational design of efficient organic chromophores for photonics.

Key - words: Azo-carbazole, Density Functional Theory (DFT), Polarizable Continuum Model (PCM), Hyperpolarizability, Nonlinear Optics (NLO).

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1:	Estrutura molecular dos compostos ACzE.	39
Figura 3.2:	Espectros de absorção eletrônica calculados no nível CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) para AACzE, AmACzE, CACzE, FACzE, HACzE, MACzE e NACzE em fase gasosa.	46
Figura 3.3:	Espectro de absorção eletrônica calculado (CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)) para o composto AmACzE em diferentes meios solventes (Gás, Diclorometano, Acetona, DMSO, Metanol e Água).	48
Figura 3.4:	Espectros de absorção eletrônica calculados (CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)) para a série de azo-carbazóis em meio aquoso.	49
Figura 3.5:	a) Orbital molecular de Kohn-Sham HOMO e b) LUMO para o NACzE em fase gasosa, calculados no nível CAM-B3LYP/6-311++G(d,p).	57
Figura 3.6:	(a) Gráfico de barras comparando os valores estáticos de β_{HRS} na fase gasosa e na água. (b) Gráfico comparando a variação no momento de dipolo ($\Delta\mu = \mu_{exc} - \mu_{gs}$) entre a fase gasosa e a água para os sete cromóforos.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1:	Tipos de orbitais definidos pela soma dos expoentes cartesianos. . .	25
Tabela 3.1:	Solventes usados, ordenados pela constante dielétrica (ϵ).	40
Tabela 3.2:	Comprimentos de ligação (\AA) obtidos em fase gasosa (CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)) para os derivados azo-carbazol.	41
Tabela 3.3:	Comprimentos de ligação (\AA) para o NACzE em fase gasosa e diferentes solventes (CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)).	42
Tabela 3.4:	Valores de BLA (\AA) calculados no nível CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) em fase gasosa e em diferentes solventes.	45
Tabela 3.5:	Comprimentos de onda de absorção (λ , em nm) e [forças do oscilador correspondentes f] calculados com nível CAM-B3LYP/6-311++G(d,p).	47
Tabela 3.6:	Valores da primeira hiperpolarizabilidade estática (β_{HRS}) em 10^{-30} esu para os derivados de azo-carbazol em fase gasosa e diferentes solventes.	50
Tabela 3.7:	Valores dinâmicos da primeira hiperpolarizabilidade β_{HRS} (em 10^{-30} esu) calculados no nível CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) para frequências típicas.	52
Tabela 3.8:	Razões de despolarização estáticas (DR) para os corantes monolíticos azo-carbazol calculados no nível CAM-B3LYP/6-311++G(d,p).	53
Tabela 3.9:	Razões de despolarização dinâmicas (DR) para os corantes monolíticos azo-carbazol calculados no nível CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) em diferentes comprimentos de onda.	55
Tabela 3.10:	Módulos dos momentos de dipolo fundamental (μ_{gs}), excitado (μ_{ex}) e diferença ($\Delta\mu$) calculados com CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) (em a.u.).	56

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução	15
Capítulo 2: Métodos computacionais	17
2.1 A equação de Schrödinger	17
2.2 Separação de Born-Oppenheimer	18
2.3 Método de Hartree-Fock	19
2.3.1 Princípio variacional	19
2.3.2 Hartree-Fock restrito	23
2.3.3 Equação de Hartree-Fock-Roothaan	24
2.4 Teoria do funcional da densidade	27
2.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	27
2.4.2 Método Kohn-Sham (KS)	29
2.4.3 Funcionais de troca-correlação	31
2.5 Hiperpolarizabilidades	33
Capítulo 3: Resultados	38
3.1 Geometria de equilíbrio do estado fundamental	40
3.2 Espectro de absorção	45
3.3 Primeira hiperpolarizabilidade	49
3.4 Correlação entre variação do dipolo e primeira hiperpolarizabilidade	54
3.5 Conclusões	58

INTRODUÇÃO

A óptica não linear (NLO) é um campo de pesquisa intensa e fundamental para o desenvolvimento de novas tecnologias fotônicas e optoeletrônicas. Esses materiais têm sido aplicados em diversas tecnologias como armazenamento de dados[1], comutação óptica[2] e holografia dinâmica[3].

Dentre as diversas classes de cromóforos estudados, os compostos derivados de azo-carbazol têm atraído atenção considerável à capacidade de formar sistemas do tipo push-pull eficientes, combinando a unidade doadora de elétrons do carbazol com a ponte conjugada do azobenzeno[4].

A aplicação prática destes materiais é particularmente promissora no campo da holografia regravável full-color[5]. Diferentemente das simulações pseudotrídimensionais ou da realidade virtual, a holografia produz imagens genuinamente tridimensionais, dispensando o uso de dispositivos auxiliares de visualização. Embora suas aplicações atuais se concentrem majoritariamente em segurança e autenticação, como cédulas, certificados etc, o desenvolvimento de novos materiais visa expandir essa tecnologia para displays dinâmicos complexos.

Estudos recentes demonstraram que corantes monolíticos de azo-carbazol, quando dispersos em matrizes poliméricas como o PMMA, permitem a criação de hologramas com alta eficiência de difração e tempos de resposta rápidos[6, 7]. A introdução de diferentes substituintes no anel fenílico destes corantes demonstrou ser uma estratégia eficaz para modular a absorção espectral, permitindo operações em diferentes comprimentos de onda e aprimorando a estabilidade de preservação das imagens gravadas[8].

Além das contribuições voltadas para aplicações holográficas, estudos fundamentais com compostos binários de carbazol-azo mostraram que a combinação da unidade doadora de elétrons do carbazol com um fragmento azo funcionalizado produz arquiteturas moleculares altamente polarizáveis, com forte acoplamento entre os estados de transferência de carga e as excitações $\pi - \pi^*$. Essa configuração proporciona respostas ópticas não lineares significativas, incluindo alta absorção de dois fótons e elevados valores

de hiperpolarizabilidade[4]. Complementarmente, a análise de derivados de azo-carbazol projetados para a gravação de redes de difração confirmou uma correlação direta entre momentos de dipolo no estado fundamental, hiperpolarizabilidades e susceptibilidades de segunda ordem, alcançando valores de $\chi^{(2)}$ de até $43,2 \text{ pmV}^{-1}$. Em conjunto, esses resultados mostram que o desempenho fotônico avançado dos derivados de azo-carbazol decorre tanto do design molecular quanto da exploração de sua rica física de transferência de carga[9].

No entanto, para o design racional de dispositivos baseados nestes cromóforos, é fundamental compreender não apenas suas propriedades no estado sólido, mas também como o ambiente ao seu redor influencia sua resposta óptica. A caracterização experimental das propriedades de NLO, como a primeira hiperpolarizabilidade (β), é frequentemente realizada em solução utilizando técnicas como o Espalhamento Hyper-Rayleigh (HRS)[10, 11]. Sabe-se que a polaridade do solvente e as interações soluto-solvente (como ligações de hidrogênio e interações dipolares não específicas) podem alterar drasticamente a geometria molecular, a distribuição de carga e, conseqüentemente, a resposta não linear do sistema[12, 13].

A literatura aponta que solventes polares tendem a estabilizar estados de transferência de carga, levando a um aumento significativo nos valores de β em sistemas push-pull[12]. Contudo, a magnitude deste efeito solvatocrômico depende intrinsecamente da natureza eletrônica dos substituintes ligados ao cromóforo. Embora existam estudos sobre o comportamento de azo-carbazóis em filmes poliméricos e sínteses de novos derivados[4, 7], uma investigação teórica sistemática que correlacione a natureza do substituinte (doador ou aceitador) com a sensibilidade ao solvente e a anisotropia da resposta óptica nestes sistemas específicos ainda se faz necessária para guiar a síntese de materiais mais eficientes.

Neste trabalho, abordamos o estudo teórico, via Teoria do Funcional da Densidade (DFT), dos efeitos de solvatação nas propriedades geométricas, eletrônicas e de óptica não linear de uma série de sete corantes azo-carbazóis para-substituídos (NACzE, CACzE, AACzE, FACzE, AmACzE, MACzE e HACzE). O objetivo central é elucidar como a polaridade do meio modula a primeira hiperpolarizabilidade estática e dinâmica, estabelecendo uma correlação entre a variação do momento de dipolo ($\Delta\mu$) e a eficiência da resposta não linear. O trabalho está organizado da seguinte forma: o capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica; na sequência, o capítulo 3 discute detalhadamente as geometrias de equilíbrio e o parâmetro de alternância de comprimento de ligação (BLA), examinando o impacto da solvatação na estrutura molecular. A análise avança para os espectros de absorção e para a investigação das propriedades ópticas não lineares, compreendendo o cálculo da primeira hiperpolarizabilidade estática, dinâmica (β_{HRS}) e da razão de despolarização (DR). Por fim, o estudo estabelece a correlação entre a resposta NLO e a variação do momento de dipolo ($\Delta\mu$), seguido das conclusões finais.

MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Vamos começar este trabalho fazendo uma revisão teórica dos conceitos e ferramentas utilizadas para se obter os resultados.

2.1 A equação de Schrödinger

O objetivo deste trabalho é estudar os efeitos de solventes nas propriedades ópticas não lineares de derivados de azo-carbazol. Para determinar as propriedades dessas moléculas é necessário conhecer sua função de onda que é obtida através da equação de Schrödinger [14]. Considerando uma molécula isolada, onde não atua um potencial externo dependente do tempo, podemos nos restringir à equação de Schrödinger independente do tempo.

$$H\Psi = E\Psi. \quad (2.1)$$

O sistema considerado consiste de algumas partículas com carga elétrica positiva (os núcleos dos átomos) e negativa (os elétrons) que interagem através do potencial eletrostático. Com isso, a forma geral para o nosso Hamiltoniano é

$$\begin{aligned} H = & -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \\ & - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde m é a massa do elétron e M_A e Z_A são, respectivamente, a massa e o número atômico do núcleo A ; por sua vez, r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j , r_{AB} é a distância entre os núcleos A e B e r_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A .

Não existe nenhuma técnica para encontrar a solução exata dessa equação. Neste trabalho, vamos usar um método de cálculo aproximado que é a DFT. Essa é sigla em inglês para teoria do funcional da densidade (density functional theory).

2.2 Separação de Born-Oppenheimer

O primeiro passo para encontrar a solução da Eq. (2.1) é fazer uma simplificação no Hamiltoniano da Eq. (2.2). Usaremos aqui a chamada *separação de Born-Oppenheimer*. No artigo original [15], os autores demonstram que a energia total de uma molécula pode ser dividida em contribuições distintas, correspondentes aos movimentos dos elétrons, vibrações dos núcleos e rotações da molécula. Eles mostram que essa separação é possível devido à grande diferença de massa entre elétrons e núcleos, o que permite uma expansão sistemática em potências da raiz quarta da razão entre a massa do elétron e a massa nuclear média.

O primeiro passo dela é encontrar a solução da equação eletrônica, dada por

$$H_{\text{elet}}\Phi_{\text{elet}} = E_{\text{elet}}\Phi_{\text{elet}}, \quad (2.3)$$

onde

$$H_{\text{elet}} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.4)$$

é chamado Hamiltoniano eletrônico, Φ_{elet} é uma função de onda que depende somente das coordenadas dos elétrons e E_{elet} é a energia eletrônica do sistema.

Usando o fato de que a massa dos elétrons é muito menor que a dos núcleos e que o movimento dos núcleos é muito mais lento do que o dos elétrons podemos escrever uma equação aproximada para os núcleos que tem a forma

$$H_{\text{nuc}}\Phi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}}\Phi_{\text{nuc}}, \quad (2.5)$$

onde

$$H_{\text{nuc}} = -\sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{\text{elet}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}}. \quad (2.6)$$

O leitor interessado pode encontrar os detalhes da demonstração da *separação de Born-Oppenheimer* no capítulo 3 da referência [16].

Resolvendo a Eq. (2.5) para a função de onda nuclear encontramos os níveis de energia para as vibrações e rotações moleculares, que por sua vez são os fundamentos para muitas formas de espectroscopia, como infravermelho (IR), Raman, microondas, etc.

Por outro lado, a representação dos fenômenos eletrônicos de interesse é geralmente baseada em cálculos realizados na geometria molecular de equilíbrio, isto é, na configuração nuclear que minimiza a energia E . Isso significa que precisamos resolver a equação eletrônica de Schrödinger para várias configurações nucleares diferentes até encontrar aquela que minimiza a energia.

A partir de agora, nosso foco será encontrar a solução da equação eletrônica de Schrödinger. No entanto, antes de nos aprofundarmos na aproximação de Hartree-Fock em si, vamos simplificar a forma do Hamiltoniano eletrônico usando as coordenadas atômicas. Com isso, suprimindo os subscritos, a equação de Schrödinger eletrônica será

$$\left[-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right] \Phi = E\Phi, \quad (2.7)$$

onde as distâncias são múltiplos do *raio de Bohr* a_0 e a energia é um múltiplo do hartree.

2.3 Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock é um dos mais populares e também é a base para muitos métodos relevantes na física molecular. A versão original dele foi criada por Douglas Rayner Hartree, um físico e matemático britânico. Com o auxílio de seu pai, ele realizou cálculos para todos os átomos desde o Hidrogênio até o Argônio ($Z = 18$) [17][18], aproximadamente em 1927, uma época em que nem mesmo as calculadoras eletrônicas existiam! Posteriormente, em 1930, o método foi refinado por Vladimir Aleksandrovich Fock, um físico da União Soviética [19]. Isso resultou no método que conhecemos atualmente.

2.3.1 Princípio variacional

Para encontrar soluções aproximadas da equação de Schrödinger eletrônica empregaremos o princípio variacional, que afirma que qualquer função de onda tentativa possui uma energia superior ou igual à energia exata (ver seção 5.4 da referência [20] para uma prova). A igualdade só é válida se a função de onda for a função exata.

A energia de uma função de onda normalizada pode ser calculada a partir do valor esperado do operador hamiltoniano

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle . \quad (2.8)$$

A função de onda eletrônica total deve ser antissimétrica, ou seja, deve mudar de sinal quando as coordenadas de dois elétrons são trocadas. Isso ocorre porque os elétrons são férmions com spin $1/2$.

Para construir uma função de onda antissimétrica, usamos o determinante de Slater, que é uma matriz cujas colunas são os *spin-orbitais moleculares* e as linhas são as coordenadas dos elétrons. Para o caso geral de n elétrons e n *spin-orbitais*, o determinante de Slater é dado na Eq. (2.9).

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_n) & \chi_2(\mathbf{x}_n) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix}. \quad (2.9)$$

Os *spin-orbitais moleculares* são funções ortonormais formadas pelo produto de um orbital espacial e uma função de spin (α ou β). O fato da função de onda Hartree-Fock consistir em um único determinante de Slater implica que a repulsão elétron-elétron é incluída apenas como um efeito médio.

Para derivar as equações de Hartree-Fock é conveniente escrever a função de onda como um operador atuando no produto de spin-orbitais moleculares, assim

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{i=1}^{n!} (-1)^{p_i} \mathcal{P}_i \{ \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \chi_3(\mathbf{x}_3) \dots \}, \quad (2.10)$$

onde \mathcal{P}_i é o operador que gera a i -ésima permutação dos índices de \mathbf{x} e p_i é o número de trocas necessárias para que a i -ésima permutação volte à forma original $1, 2, 3, \dots, n$.

Considere agora que o operador hamiltoniano eletrônico pode ser separado em uma parte onde só aparecem operadores de um elétron e outra de dois elétrons, dadas por

$$H = O_1 + O_2 \quad (2.11)$$

onde a parte de 1 elétron é

$$O_1 = \sum_{i=1}^n h(i), \quad (2.12)$$

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (2.13)$$

e a parte de 2 elétrons é dada por

$$O_2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.14)$$

Com isso, podemos obter o valor esperado do operador hamiltoniano

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle \Phi | O_1 | \Phi \rangle + \langle \Phi | O_2 | \Phi \rangle. \quad (2.15)$$

Para o operador de um elétron, o valor médio de O_1 será a soma dos valores médios de $h(i)$. Como os elétrons são indistinguíveis todas as parcelas do somatório são

iguais, então podemos escrever

$$\begin{aligned}
\langle \Phi | O_1 | \Phi \rangle &= n \int \dots \int \Phi^* h(1) \Phi d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_n \\
&= \frac{n}{n!} \sum_{i=1}^{n!} \sum_{j=1}^{n!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \int \dots \int \mathcal{P}_i \{ \chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \dots \} \\
&\quad \times h(1) \mathcal{P}_j \{ \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_n.
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Quando a permutação \mathcal{P}_i for diferente da \mathcal{P}_j , elas não irão contribuir para soma por conta da ortogonalidade dos χ 's, então

$$\begin{aligned}
\langle \Phi | O_1 | \Phi \rangle &= \frac{1}{(n-1)!} \sum_{i=1}^{n!} \int \dots \int \mathcal{P}_i \{ \chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \dots \} \\
&\quad \times h(1) \mathcal{P}_i \{ \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_n.
\end{aligned} \tag{2.17}$$

Como o operador $h(1)$ só vai atuar na coordenada \mathbf{x}_1 , então todas as $(n-1)!$ permutações com o orbital χ_a na posição \mathbf{x}_1 serão iguais, assim

$$\begin{aligned}
\langle \Phi | O_1 | \Phi \rangle &= (n-1)! \times \frac{1}{(n-1)!} \sum_{a=1}^n \int \chi_a^*(\mathbf{x}_1) h(1) \chi_a(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \\
&= \sum_{a=1}^n \int \chi_a^*(\mathbf{x}_1) h(1) \chi_a(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \\
&= \sum_{a=1}^n \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle.
\end{aligned} \tag{2.18}$$

Para o operador de dois elétrons, devido à indistinguibilidade dos elétrons, o valor médio das $n(n-1)/2$ parcelas ij também serão iguais.

$$\begin{aligned}
\langle \Phi | O_2 | \Phi \rangle &= \frac{n(n-1)}{2} \int \dots \int \Phi^* \frac{1}{r_{12}} \Phi d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_n \\
&= \frac{n(n-1)}{2} \times \frac{1}{n!} \sum_{i=1}^{n!} \sum_{j=1}^{n!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \int \dots \int \mathcal{P}_i \{ \chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \dots \} \\
&\quad \times \frac{1}{r_{12}} \mathcal{P}_j \{ \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_n.
\end{aligned} \tag{2.19}$$

Para O_1 , só podíamos ter $\mathcal{P}_i = \mathcal{P}_j$. Para operador de dois elétrons, além desse caso podemos ter $\mathcal{P}_i \neq \mathcal{P}_j$ quando \mathcal{P}_j troca apenas a coordenada 1 com a 2 da permutação

gerada por \mathcal{P}_i , podemos escrever

$$\begin{aligned} \langle \Phi | O_2 | \Phi \rangle &= (n-2)! \times \frac{n(n-1)}{2 \times n!} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \int \int \chi_a^*(\mathbf{x}_1) \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \\ &\quad \times \frac{1}{r_{12}} \{ \chi_a(\mathbf{x}_1) \chi_b(\mathbf{x}_2) - \chi_b(\mathbf{x}_1) \chi_a(\mathbf{x}_2) \} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Definindo a notação

$$\langle ij | kl \rangle = \langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \rangle = \int \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_k(\mathbf{x}_1) \chi_l(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (2.21)$$

podemos escrever

$$\langle \Phi | O_2 | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \{ \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \}. \quad (2.22)$$

Finalmente, obtemos o valor esperado da energia eletrônica

$$E = \sum_{a=1}^n \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \{ \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \}. \quad (2.23)$$

Agora que sabemos como calcular o valor médio da energia, podemos, enfim, usar o princípio variacional. Nosso objetivo, agora, é encontrar a função de onda que minimiza o funcional:

$$E[\chi] = \sum_{a=1}^n \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \{ \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \}. \quad (2.24)$$

Para isso vamos utilizar a técnica dos multiplicadores de Lagrange com a condição que os spin-orbitais precisam ser ortonormais, ou seja,

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} = 0. \quad (2.25)$$

Como resultado, obtemos que os χ_a que minimizam esse funcional satisfazem a seguinte equação:

$$\left\{ h(\mathbf{x}_1) + \sum_{b=1}^n [\mathcal{J}_b(\mathbf{x}_1) - \mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1)] \right\} \chi_a(\mathbf{x}_1) - \sum_{b=1}^n \epsilon_{ba} \chi_b(\mathbf{x}_1) = 0, \quad (2.26)$$

onde os ϵ_{ba} são os multiplicadores de Lagrange e \mathcal{J}_b e \mathcal{K}_b são respectivamente os operadores de Coulomb e de troca, que são definidos por meio das expressões:

$$\mathcal{J}_b(\mathbf{x}_1) \chi_a(\mathbf{x}_1) = \left[\int \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right] \chi_a(\mathbf{x}_1) \quad (2.27)$$

$$\mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \left[\int \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right] \chi_b(\mathbf{x}_1) . \quad (2.28)$$

A quantidade entre chaves na Eq. (2.26),

$$f(\mathbf{x}_1) = h(\mathbf{x}_1) + \sum_{b=1}^n [\mathcal{J}_b(\mathbf{x}_1) - \mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1)] , \quad (2.29)$$

é chamada *operador de Fock*. Em termos desse operador, podemos escrever

$$f(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \sum_{b=1}^n \epsilon_{ba}\chi_b(\mathbf{x}_1) . \quad (2.30)$$

Essa equação pode ser simplificada escolhendo uma transformação unitária que torna a matriz dos multiplicadores de Lagrange diagonal, ou seja, $\epsilon_{ba} = 0$ para $b \neq a$ e $\epsilon_{aa} = \epsilon_a$. Esta transformação cria um conjunto especial de spin-orbitais moleculares que é chamado de *spin-orbitais moleculares canônicos*. Um fato importante é que soma dos operadores de Coulomb e troca, e conseqüentemente o operador de Fock, são invariantes sob transformação unitária. Com isso a Eq. (2.30) se torna

$$f(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \epsilon_a\chi_a(\mathbf{x}_1) . \quad (2.31)$$

Esta é a chamada *Equação de Hartree-Fock*. Um ponto importante para destacar é que o operador de Fock, $f(\mathbf{x}_1)$, e conseqüentemente a equação para um orbital χ_a depende de todos os outros orbitais. Portanto, essas equações devem ser solucionadas de forma acoplada e iterativa, utilizando aproximações progressivas. Isso leva à caracterização do método de Hartree-Fock como *autoconsistente*, pois os resultados obtidos, os χ 's, devem ser *consistentes* com os χ 's que foram usados para derivar o operador $f(\mathbf{x}_1)$.

2.3.2 Hartree-Fock restrito

Nesta seção, vamos obter um grupo de funções que sejam exclusivamente dependentes da componente espacial dos spin-orbitais moleculares. Elas são conhecidas como *orbitais moleculares*. Para isso, integremos as equações de Hartree-Fock em ω .

As moléculas estudadas aqui são de camadas fechadas, ou seja, possuem um número par de elétrons e cada orbital molecular está ocupado por dois elétrons: um com spin $\alpha(\omega)$ e outro com spin $\beta(\omega)$. Dessa forma

$$\begin{aligned} \chi_1(\mathbf{x}_1) &= \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) &= \phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1), \\ \chi_3(\mathbf{x}_1) &= \phi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) & \chi_4(\mathbf{x}_1) &= \phi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1), \\ & \dots & & \dots, \end{aligned} \quad (2.32)$$

e assim por diante. Definimos uma variável de spin fictícia ω_1 para permitir a integração.

Definindo o *operador de Fock de camadas fechadas* como

$$f(\mathbf{r}_1) = \int \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1, \quad (2.33)$$

fazendo a substituição das Eqs. (2.32) na equação acima e resolvendo as integrais, temos

$$f(\mathbf{r}_1) = h(r_1) + \sum_{q=1}^{n/2} 2J_q(\mathbf{r}_1) - K_q(\mathbf{r}_1), \quad (2.34)$$

onde os *operadores de Coulomb* e de *troca* para camadas fechadas são definidos através das expressões

$$J_q(\mathbf{r}_1) \phi_p(\mathbf{r}_1) = \int \phi_q^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_q(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \phi_p(\mathbf{r}_1) \quad (2.35)$$

e

$$K_q(\mathbf{r}_1) \phi_p(\mathbf{r}_1) = \int \phi_q^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_p(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \phi_q(\mathbf{r}_1). \quad (2.36)$$

Para obter o outro lado da equação, multiplicamos a Eq. (2.31) à esquerda por $\alpha^*(\omega_1)$ e integramos em ω_1 , assim obtemos

$$\begin{aligned} \int \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1 \phi_p(\mathbf{r}_1) &= \epsilon_p \phi_p(\mathbf{r}_1) \int \alpha^*(\omega_1) \alpha(\omega_1) d\omega_1 \\ &= \epsilon_p \phi_p(\mathbf{r}_1). \end{aligned} \quad (2.37)$$

De acordo com a Eq. (2.33), esta equação pode ser reescrita como

$$f(\mathbf{r}_1) \phi_p(\mathbf{r}_1) = \epsilon_p \phi_p(\mathbf{r}_1), \quad (2.38)$$

que é chamada equação de *Hartree-Fock espacial para camadas fechadas*.

2.3.3 Equação de Hartree-Fock-Roothaan

A equação de Hartree-Fock pode ser resolvida numericamente para sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons, mas para sistemas maiores este tipo de solução é inviável. Nesse caso, precisamos expandir as soluções desconhecidas em um conjunto de funções base conhecidas.

Qualquer tipo de função base pode, em princípio, ser usada. Na prática, dois tipos são comumente utilizados em cálculos de estrutura eletrônica molecular: as funções base do tipo Slater (STF) e as funções base do tipo Gaussianas (GTF).

As funções do tipo Slater possuem a seguinte forma funcional:

$$\phi_{\zeta,n,l,m}^{SF}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r}, \quad (2.39)$$

na qual N é uma constante de normalização e $Y_{l,m}$ são funções harmônicas esféricas. A dependência exponencial em r descreve o orbital exato para o átomo de hidrogênio.

Por outro lado, as funções do tipo Gaussianas podem ser escritas em termos de coordenadas cartesianas como:

$$\phi_{\zeta,n,l,m}^{GF}(x, y, z) = Nx^l y^m z^n e^{-\zeta r^2}. \quad (2.40)$$

Nesta representação, a soma dos expoentes $l+m+n$ determina o tipo de orbital, conforme apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Tipos de orbitais definidos pela soma dos expoentes cartesianos.

Função tipo	$l + m + n$
s	0
p	1
d	2
f	3

A dependência em r^2 na exponencial gaussiana faz com que as GTFs sejam inferiores às STFs na representação física. Em distâncias próximas do núcleo as GTFs têm inclinação igual a zero, em contraste com as STFs, e decrescem muito rapidamente quando se afastam do núcleo, representando de maneira ruim a cauda da função de onda. Por conta disso, uma quantidade maior de funções gaussianas é necessária para se obter a mesma precisão.

No entanto, isso é compensado pela eficiência computacional, porque é muito mais fácil calcular integrais que envolvem funções do tipo Gaussianas do que integrais envolvendo funções do tipo Slater. Para reduzir o custo computacional, utiliza-se o procedimento de contração, que combina linearmente um conjunto de funções gaussianas primitivas (ϕ_p) em funções tipo Gaussianas contraídas (CGF):

$$\phi_{\mu}^{CGF}(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \phi_p(\zeta_{p\mu}, \mathbf{r}), \quad (2.41)$$

onde $\zeta_{p\mu}$ e $d_{p\mu}$ são expoentes e coeficientes de contração, respectivamente, e L é o comprimento de contração.

Para o desenvolvimento a seguir, assumiremos que um conjunto de funções de base de tamanho k foi escolhido. Com isso, o *orbital molecular* pode ser escrito como

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu p} g_{\nu}(\mathbf{r}). \quad (2.42)$$

Expandindo a equação de Hartree-Fock no conjunto de funções base $\{g_{\nu}(\mathbf{r})\}$, temos a *Equação de Hartree-Fock-Roothaan*, que pode ser escrita em forma matricial como

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon, \quad (2.43)$$

onde \mathbf{C} é a matriz formada pelos elementos $C_{\nu p}$ a serem encontrados. \mathbf{S} , por sua vez, é a *matriz de superposição* formada pelos elementos

$$S_{\mu\nu} = \int g_{\mu}^*(\mathbf{r}_1)g_{\nu}(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 \quad (2.44)$$

e \mathbf{F} é a *matriz de Fock* formada pelos elementos

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}, \quad (2.45)$$

onde $H_{\mu\nu}$ é a *Matriz Hamiltoniana de Carçoço* definida como

$$H_{\mu\nu} = \int g_{\mu}^*(\mathbf{r}_1)h(r_1)g_{\nu}(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1. \quad (2.46)$$

Definindo a *Matriz Densidade* \mathbf{P} , através de seus elementos

$$P_{\sigma\lambda} = 2 \sum_{q=1}^{n/2} C_{\sigma q}C_{\lambda q}^*, \quad (2.47)$$

a matriz \mathbf{G} pode ser escrita como

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k P_{\sigma\lambda} \left[\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle \right]. \quad (2.48)$$

Uma vez que a matriz \mathbf{S} é Hermiteana (igual à sua transposta conjugada) é possível encontrar uma transformação \mathbf{X} , tal que $\mathbf{X}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{X}$ seja uma matriz diagonal. Aplicando essa transformação na Eq. 2.43, a equação de Hartree-Fock-Roothaan toma a forma simples

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\epsilon. \quad (2.49)$$

Essa equação tem a forma de uma equação de autovalor matricial canônica que pode ser resolvida com relativa facilidade.

Por último, para verificar a convergência do método autoconsistente é preciso ter uma variável de controle. Usaremos a energia que deve ser escrita em função das matrizes obtidas nessa seção. Partindo da Eq. (2.23) é possível mostrar que

$$E = \frac{1}{2} \text{tra} [\mathbf{P}(\mathbf{H} + \mathbf{F})]. \quad (2.50)$$

Agora podemos resumir o processo de iteração para encontrar as soluções da equação de Hartree-Fock-Roothaan. As etapas são:

1. Escolhe-se o conjunto de funções base.

2. A partir das funções base do item 1 calcula-se as matrizes \mathbf{S} e \mathbf{H} e as integrais de quatro índices $\langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle$.
3. Com a matriz \mathbf{S} , calcula-se a matriz \mathbf{X} .
4. Estima-se a matriz \mathbf{C} e a partir dela obtém-se a matriz densidade \mathbf{P} .
5. Com a matriz \mathbf{P} e as integrais de quatro índices, calcula-se a matriz \mathbf{G} .
6. Com as matrizes \mathbf{H} e \mathbf{G} obtém-se a matriz de Fock, \mathbf{F} .
7. Tendo as matrizes \mathbf{H} , \mathbf{F} e \mathbf{P} , calcula-se a energia a partir da Eq. (2.50).
8. Utilizando-se a matriz \mathbf{X} obtém-se a matriz de Fock transformada, \mathbf{F}' .
9. Resolve-se a equação matricial de Hartree-Fock-Roothan para se obter \mathbf{C}' e ϵ .
10. Calcula-se \mathbf{C} a partir de \mathbf{C}' .
11. Calcula-se \mathbf{P} a partir de \mathbf{C} .
12. Com a matriz \mathbf{P} e as integrais do item 2 calcula-se a matriz \mathbf{G} .
13. Com as matrizes \mathbf{H} e \mathbf{G} obtém-se a matriz de Fock, \mathbf{F} .
14. Tendo as matrizes \mathbf{H} , \mathbf{F} e \mathbf{P} , calcula-se a energia a partir da Eq. (2.50).
15. Verifica-se se a diferença entre os dois últimos valores obtidos para a energia eletrônica é menor que um certo número estabelecido como critério de convergência. Em caso afirmativo pode-se utilizar a última energia e as últimas matrizes \mathbf{C} , \mathbf{P} , \mathbf{H} e \mathbf{F} para se calcular as propriedades de interesse. Em caso negativo, volta-se ao passo 8.

2.4 Teoria do funcional da densidade

Feita a revisão do método de Hartree-Fock na seção anterior, vamos agora entrar no método usado neste trabalho, a teoria do funcional da densidade (DFT).

2.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A primeira diferença entre a DFT e o método de Hartree-Fock reside no fato de que, na DFT, buscamos a densidade eletrônica do estado fundamental ρ_0 em vez da função de onda eletrônica do estado fundamental Φ_0 . A vantagem da densidade eletrônica é que ela é função apenas de x , y e z , enquanto a função de onda depende das coordenadas de todos os elétrons.

A densidade eletrônica pode ser obtida através da função de onda por meio da equação

$$\rho(\mathbf{r}) = n \int \dots \int |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_n, \omega_1 \dots \omega_n)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n d\omega_1 \dots d\omega_n . \quad (2.51)$$

Ao integrar essa função num certo volume obtemos probabilidade de encontrar um elétron qualquer nessa região.

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, chamado de teorema de existência e unicidade, garante que essa troca de Φ_0 por ρ_0 é possível [21]. No ano de 1964, os físicos Pierre Hohenberg e Walter Kohn demonstraram que, no caso de moléculas cujo estado fundamental é não degenerado, as características moleculares — incluindo o estado fundamental e a energia desse estado — são determinadas unicamente pela densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$. A prova deste teorema pode ser encontrada na seção 16.5 da referência [22].

Este teorema permite que a energia eletrônica do estado fundamental E_0 possa ser vista como o valor do funcional $E[\rho]$ para a densidade ρ_0 , onde escrevemos

$$E_0 = E[\rho_0] .$$

Para determinar $E[\rho_0]$ partimos do hamiltoniano eletrônico da Eq. (2.7). O termo de interação elétron-núcleo será chamado de potencial externo $v(\mathbf{r}_i)$, pois ele é devido a cargas externas. Como as coordenadas dos núcleos são fixas, $v(\mathbf{r}_i)$ será uma função que depende apenas das coordenadas de um elétron, ou seja,

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} . \quad (2.52)$$

O valor médio desse termo no estado fundamental pode ser obtido com ajuda da Eq. (2.51). Assim

$$\bar{V}_{Ne} = \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) \right| \Phi_0 \right\rangle = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (2.53)$$

Com isso, o valor médio da energia no estado fundamental é

$$E_0 = E[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] . \quad (2.54)$$

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn, conhecido como teorema variacional, garante que podemos determinar ρ_0 , da mesma maneira que fizemos no método de Hartree-Fock, ou seja, procurando a função que minimiza o funcional $E[\rho]$. Hohenberg e Kohn provaram que para cada função de densidade tentativa $\rho_{tr}(\mathbf{r})$ que satisfaz

$$\int \rho_{tr}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n \quad (2.55)$$

e $\rho_{tr}(\mathbf{r}) \geq 0$ para todo \mathbf{r} , a seguinte desigualdade é válida:

$$E_0 \leq E[\rho_{tr}] \quad (2.56)$$

onde $E[\rho_0]$ é o funcional energia na Eq. (2.54). Como $E_0 = E[\rho_0]$, onde ρ_0 é a verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental, então a verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental minimiza o funcional de energia $E[\rho_{tr}]$ (assim como a verdadeira função de onda normalizada do estado fundamental minimiza a integral variacional).

2.4.2 Método Kohn-Sham (KS)

Os teoremas da subseção anterior afirmam que através de ρ_0 é possível calcular qualquer propriedade do sistema e que minimizando o funcional $E[\rho_0]$ conseguimos encontrar ρ_0 . Porém ainda não sabemos como são os funcionais $\bar{T}[\rho_0]$ e $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$. Para resolver esse problema utilizaremos o método de Kohn-Sham [23].

O método considera um sistema fictício (denotado pelo subscrito s) de n elétrons não interagentes, cada um experimentando a mesma energia potencial externa $v_s(\mathbf{r}_i)$, onde $v_s(\mathbf{r}_i)$ é tal que torna a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_s(\mathbf{r}_i)$ do sistema fictício igual à densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r}_i)$ da molécula na qual estamos interessados. Pelo primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, o $v_s(\mathbf{r}_i)$ que satisfaz essa condição é único.

O hamiltoniano do sistema fictício é

$$H_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (2.57)$$

onde h_i^{KS} é o hamiltoniano de Kohn-Sham de um elétron. Como o sistema fictício consiste de partículas não interagentes então a função de onda do estado fundamental desse sistema é um determinante de Slater

$$\Phi_s = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1^{KS}(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_n^{KS}(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \chi_1^{KS}(\mathbf{x}_n) & \cdots & \chi_n^{KS}(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix}, \quad (2.58)$$

onde os χ_i^{KS} são spin-orbitais de Kohn-Sham do sistema fictício, em que sua parte espacial $\phi_i^{KS}(\mathbf{r}_i)$ é uma autofunção do operador h_i^{KS} .

$$h_i^{KS} \phi_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \phi_i^{KS} \quad (2.59)$$

onde os ϵ_i^{KS} são energias orbitais de Kohn-Sham. É facilmente provado (ver problema 16.28 da referência [22]) que a densidade eletrônica de um sistema de n partículas cuja função de onda é um determinante de Slater dos spin-orbitais é dada por

$$\rho_0 = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\phi_i^{KS}|^2 . \quad (2.60)$$

Com o objetivo de reescrever a energia de Hohenberg-Kohn, Eq. (2.54), vamos introduzir a diferença entre a energia cinética eletrônica média do estado fundamental da molécula e do sistema fictício, $\Delta\bar{T}$, que é definida por

$$\Delta\bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (2.61)$$

onde, por conveniência, o subscrito zero em ρ é omitido. Vamos definir também a diferença de energia de interação elétron-elétron média como

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.62)$$

onde r_{12} é a distância entre \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 . A integral é a energia de repulsão eletrostática intereletrônica em unidades atômicas.

Substituindo os resultados anteriores na Eq. (2.54) temos

$$E[\rho] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.63)$$

onde os funcionais $\Delta\bar{T}$ e $\Delta\bar{V}_{ee}$ são desconhecidos. Definindo o *funcional de energia de troca-correlação* $E_{xc}[\rho]$ por

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] , \quad (2.64)$$

temos

$$E[\rho] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] . \quad (2.65)$$

A Eq. (2.54) escrita na forma da Eq. (2.65) apresenta os três primeiros termos do lado direito que são fáceis de calcular a partir de ρ e que incluem as principais contribuições para a energia do estado fundamental, mais uma quarta quantidade E_{xc} , que, embora não possua uma forma exata conhecida, em geral, será um termo relativamente pequeno.

O termo \bar{T}_s na Eq. (2.65) é a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes cuja função de onda, dada pela Eq. (2.58), é igual a um determinante de Slater de spin-orbitais de Kohn-Sham. Ele tem a mesma forma que o operador O_1 de um

elétron e pode ser resolvido de forma semelhante. Analogamente à Eq. (2.18) temos

$$\bar{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int (\phi_i^{KS}(\mathbf{r}_1))^* \nabla_1^2 \phi_i^{KS}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 . \quad (2.66)$$

Substituindo as Eqs. (2.52) e (2.66) na Eq. (2.65) temos

$$\begin{aligned} E[\rho] = & - \sum_{A=1}^N Z_A \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int (\phi_i^{KS}(\mathbf{r}_1))^* \nabla_1^2 \phi_i^{KS}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ & + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] . \end{aligned} \quad (2.67)$$

Agora podemos aplicar o teorema variacional de Hohenberg-Kohn para encontrar os orbitais de Kohn-Sham ϕ_i^{KS} e a energia do estado fundamental E_0 variando ρ (sujeito à restrição $\int \rho d\mathbf{r} = n$) de modo a minimizar o funcional $E[\rho_0]$. Equivalentemente, em vez de variar ρ , podemos variar os orbitais Kohn-Sham ϕ_i^{KS} , que determinam ρ por meio da Eq. (2.60). Ao fazer isso, devemos restringir os ϕ_i^{KS} a serem ortonormais, uma vez que a ortonormalidade foi assumida quando calculamos \bar{T}_s .

Assim pode-se mostrar que os orbitais de Kohn-Sham que minimizam a Eq. (2.67) para a energia molecular do estado fundamental satisfazem

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{xc}(\mathbf{r}_1) \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}_1) \quad (2.68)$$

onde v_{xc} é o *potencial de troca-correlação* que pode ser calculado através da equação abaixo

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} . \quad (2.69)$$

Para uma prova, veja a referência [24], Seção 7.2.

2.4.3 Funcionais de troca-correlação

Na Eq. (2.67), ainda restou um último termo a ser especificado. Esse é o funcional de troca-correlação E_{xc} . Ninguém sabe qual é sua forma exata, mas várias aproximações foram feitas ao longo do tempo.

Uma das primeiras formas de estimar E_{xc} foi a *aproximação da densidade local* (LDA). Ela é baseada no modelo de nuvem de elétrons para representação da densidade eletrônica de um sistema. Ela é eficiente para sistemas em que ρ varia lentamente. Nessa aproximação o $E_{xc}[\rho]$ é obtido através da expressão

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (2.70)$$

onde a integração é feita sobre todo o espaço e $\epsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de troca-correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo com densidade de elétrons ρ [25].

Uma evolução da LDA é a *aproximação de densidade spin-local (LSDA)*. Nela, os elétrons com spins diferentes têm partes espaciais de Kohn-Sham diferentes. Os passos seguintes são semelhantes ao LDA, mas com adaptações que permitem considerar duas densidades distintas, uma para os elétrons com spin para cima e outra para os elétrons com spin para baixo.

Funcionais que vão além dos locais visam corrigir a variação da densidade eletrônica com a posição. Uma maneira comum de fazer isso é incluir os gradientes de ρ no integrando. As aproximações desse tipo são as *Generalized Gradient approximation (GGA)*. Nessa aproximação o $E_{xc}[\rho]$ é obtido através da expressão

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.71)$$

onde f é alguma função da densidade e do seu gradiente. Comparado aos funcionais locais, os GGA apresentam um desvio de apenas 1% para o termo de troca-correlação de um sistema, uma vez que a distribuição da densidade eletrônica é tratada de maneira real e não aproximada por meio de um gás de elétron. Por esse motivo, a maioria dos estudos teóricos baseados na DFT usam funcionais baseados em uma aproximação GGA para descrição do E_{xc} [26].

Existem também funcionais do tipo híbrido. Eles são amplamente utilizados. Nestes funcionais, a energia de troca-correlação é expressa como uma combinação da energia de troca E_x fornecida por Hartree-Fock com expressões para E_x e E_c fornecidas por funcionais GGA. Um exemplo importante é o B3LYP (ou Becke3LYP) que é definido por

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{VWN} \quad (2.72)$$

onde E_x^{LSDA} se refere à energia de troca dada pela aproximação de densidade spin-local (LSDA), E_x^{HF} o funcional de troca Hartree-Fock, E_x^{B88} o funcional de troca de Becke [27], E_c^{LYP} o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr [28], e E_c^{VWN} , o funcional de correlação de Vosko, Wilk e Nusair [29]. Os coeficientes $a = 0,20$, $b = 0,72$ e $c = 0,81$ [30]. São parâmetros que foram otimizados visando minimizar o erro quando comparado com resultados experimentais. Neste trabalho, vamos usar o CAM-B3LYP que é o B3LYP com uma correção de longo alcance [31].

Uma evolução natural dos funcionais híbridos são os chamados *híbridos meta-GGA*, que incorporam em sua formulação a densidade de energia cinética de spin τ_σ , além da densidade eletrônica e seu gradiente. Um exemplo de destaque nesta categoria é o funcional M06-2X, parametrizado especificamente para não-metais e química dos grupos principais. O sufixo “2X” indica uma alta não-localidade, com 54% de troca exata de

Hartree-Fock, o dobro da quantidade encontrada no funcional M06 padrão. Devido a essa composição, o M06-2X é amplamente recomendado para estudos de termoquímica e cinética, destacando-se particularmente na descrição de sistemas dominados por interações não-covalentes, como ligações de hidrogênio e empilhamento π - π (*stacking*), onde supera o desempenho de funcionais tradicionais como o B3LYP.

Uma alternativa robusta para tratar simultaneamente o erro de auto-interação e as forças de dispersão é o funcional ω B97X-D, desenvolvido por Chai e Head-Gordon. Este funcional é classificado como um híbrido com correção de longo alcance (*long-range corrected*, LC) que incorpora correções empíricas de dispersão átomo-átomo. Sua formulação utiliza 100% de troca exata de Hartree-Fock no limite de longo alcance, o que corrige falhas qualitativas em estados excitados de transferência de carga, enquanto mantém uma fração de aproximadamente 22% de troca exata em curto alcance. A inclusão explícita de um termo de dispersão amortecido torna o ω B97X-D significativamente superior a funcionais híbridos padrão na descrição de interações não-covalentes e sistemas não-ligados, mantendo precisão satisfatória para termoquímica e cinética[32].

2.5 Hiperpolarizabilidades

Nesta seção, abordaremos os fundamentos teóricos da óptica não linear, estabelecendo a conexão entre as propriedades macroscópicas de um meio dielétrico e a resposta microscópica de seus constituintes. Discutiremos como a interação de moléculas com campos elétricos intensos rompe o regime linear, levando ao surgimento de fenômenos como a Geração de Segundo Harmônico (SHG). Por fim, conectaremos esses conceitos teóricos aos observáveis experimentais por meio da técnica de Espalhamento Hiper-Rayleigh (HRS) e da razão de despolarização (DR), métricas fundamentais para avaliar a eficiência e a simetria da resposta óptica molecular.

Começamos relembrando as equações de Maxwell para a matéria macroscópica [33]. Na forma diferencial, estas equações são dadas por:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (2.73)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.74)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.75)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{J}. \quad (2.76)$$

Nestas equações, \mathbf{E} representa o campo elétrico e \mathbf{B} a indução magnética. Os termos ρ e \mathbf{J} correspondem, respectivamente, às densidades de carga e de corrente livres no meio. \mathbf{H} é o campo magnético e \mathbf{D} o deslocamento elétrico.

A conexão entre o campo elétrico aplicado e a resposta do meio material é estabelecida através do vetor deslocamento elétrico \mathbf{D} . Em uma aproximação, podemos expressar essa relação como:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}. \quad (2.77)$$

Nesta expressão, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e o termo \mathbf{P} é a polarização elétrica. A polarização \mathbf{P} é definida como a densidade média do momento de dipolo elétrico no meio material na presença de campos externos.

Para substâncias dielétricas comuns, quando submetidas a campos elétricos de intensidade fraca, a polarização elétrica induzida é diretamente proporcional à magnitude do campo elétrico aplicado

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (2.78)$$

onde χ susceptibilidade elétrica. Substituindo a Eq. (2.78) na definição do deslocamento elétrico dada pela Eq. (2.77), obtemos:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi \mathbf{E} = \epsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E}. \quad (2.79)$$

Contudo, quando a intensidade dos campos aplicados se torna muito elevada, a aproximação linear deixa de ser válida e o material exibe um comportamento não linear. Para descrever este regime, a relação linear apresentada na Eq. (2.79) deve ser generalizada através de uma expansão em série de potências do campo elétrico [34]:

$$D_\alpha = \epsilon_0 E_\alpha + \epsilon_0 \sum_{\beta} \chi_{\alpha\beta}^{(1)} E_\beta + \epsilon_0 \sum_{\beta,\gamma} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} E_\beta E_\gamma + \epsilon_0 \sum_{\beta,\gamma,\delta} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)} E_\beta E_\gamma E_\delta + \dots \quad (2.80)$$

Nesta expansão, o primeiro termo $\epsilon_0 E_\alpha$ representa a contribuição do vácuo. O segundo termo refere-se à polarização linear, onde $\chi_{\alpha\beta}^{(1)}$ é a susceptibilidade linear usual. Os termos subsequentes representam a polarização não linear, onde $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$ e $\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)}$ são, respectivamente, as susceptibilidades de segunda e terceira ordem.

As susceptibilidades de um meio estão relacionadas com propriedades microscópicas de seus constituintes, conhecidas como polarizabilidade e hiperpolarizabilidades. Sabendo que a polarização macroscópica \mathbf{P} corresponde à densidade de momento de dipolo do meio, para identificar os correspondentes microscópicos das susceptibilidades, expandimos o momento de dipolo molecular $\boldsymbol{\mu}$ em uma série de Taylor em função do campo elétrico local aplicado \mathbf{E} :

$$\mu_i = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk} E_j E_k + \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (2.81)$$

Nesta expressão, μ^0 representa o momento de dipolo permanente da molécula. O termo α_{ij} é a polarizabilidade linear, um tensor de segunda ordem. Os termos de ordem superior definem as hiperpolarizabilidades: β_{ijk} é a primeira hiperpolarizabilidade (tensor de terceira ordem) e γ_{ijkl} é a segunda hiperpolarizabilidade (tensor de quarta ordem).

As consequências mais notáveis da ótica não linear são com campos elétricos variáveis no tempo. De forma geral, podemos representar o campo incidente como uma superposição de componentes de Fourier:

$$E_j(t) = \sum_{\omega} E_j^{\omega} e^{-i\omega t}, \quad (2.82)$$

onde o somatório varre todas as frequências positivas e negativas presentes. Ao substituir essa expressão na expansão de Taylor do momento de dipolo e truncando a série na segunda ordem, obtemos:

$$\begin{aligned} \mu_i(t) = \mu_i^0 &+ \sum_{\omega_1} \sum_j \alpha_{ij}(-\omega_1; \omega_1) E_j^{\omega_1} e^{-i\omega_1 t} \\ &+ \frac{1}{2!} \sum_{\omega_1, \omega_2} \sum_{jk} \beta_{ijk}(-\omega_{\sigma}; \omega_1, \omega_2) E_j^{\omega_1} E_k^{\omega_2} e^{-i\omega_{\sigma} t}. \end{aligned} \quad (2.83)$$

Nesta equação, $\omega_{\sigma} = \omega_1 + \omega_2$ representa a frequência de resposta do sistema. Para visualizar os fenômenos físicos que emergem dessa não linearidade, consideramos um caso particular onde o sistema interage com dois campos monocromáticos distintos, com frequências ω_A e ω_B . O campo total é dado por:

$$E_j(t) = E_j^{\omega_A} \cos(\omega_A t) + E_j^{\omega_B} \cos(\omega_B t). \quad (2.84)$$

Substituindo este campo na Eq. (2.81) e incluindo termos até a segunda ordem no campo elétrico, o momento de dipolo dependente do tempo assume a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mu_i(t) = \mu_i^0 &+ \sum_j \alpha_{ij} \left[E_j^{\omega_A} \cos(\omega_A t) + E_j^{\omega_B} \cos(\omega_B t) \right] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{jk} \beta_{ijk} \left[E_j^{\omega_A} \cos(\omega_A t) + E_j^{\omega_B} \cos(\omega_B t) \right] \left[E_k^{\omega_A} \cos(\omega_A t) + E_k^{\omega_B} \cos(\omega_B t) \right]. \end{aligned} \quad (2.85)$$

Para tratar os produtos dos cossenos que aparecem no termo quadrático, utilizamos a seguinte identidade trigonométrica:

$$\cos u \cos v = \frac{1}{2}[\cos(u + v) + \cos(u - v)]. \quad (2.86)$$

Aplicando esta identidade à equação anterior, podemos reescrever o momento de dipolo agrupando os termos de acordo com suas frequências resultantes:

$$\begin{aligned} \mu_i(t) = \mu_i^0 &+ \sum_{\omega=\omega_A, \omega_B} \left[\sum_j \alpha_{ij}(-\omega; \omega) E_j^\omega \cos(\omega t) \right. \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{jk} \beta_{ijk}(0; \omega, -\omega) E_j^\omega E_k^\omega \\ &+ \left. \frac{1}{2} \sum_{jk} \beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega) E_j^\omega E_k^\omega \cos(2\omega t) \right] \\ &+ \sum_{jk} \beta_{ijk}(-(\omega_A + \omega_B); \omega_A, \omega_B) E_j^{\omega_A} E_k^{\omega_B} \cos[(\omega_A + \omega_B)t] \\ &+ \sum_{jk} \beta_{ijk}(-(\omega_A - \omega_B); \omega_A, -\omega_B) E_j^{\omega_A} E_k^{\omega_B} \cos[(\omega_A - \omega_B)t]. \quad (2.87) \end{aligned}$$

A partir dessa análise geral de mistura de frequências, podemos identificar fenômenos ópticos específicos de grande relevância. O primeiro é a geração de Segundo Harmônico (SHG) [35, 36]. Este fenômeno ocorre quando um material é submetido a um feixe de laser com uma frequência específica ω . A resposta não linear do meio resulta na conversão desta radiação de entrada, gerando uma nova onda coerente cuja frequência é exatamente o dobro da incidente (2ω). O termo resultante depende de $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$. O segundo é o Efeito Eletro-óptico Linear (Pockels) [37]. Este fenômeno caracteriza-se pela indução de birrefringência em um meio óptico quando submetido a um campo elétrico estático ou lentamente variável. Este fenômeno é descrito pela hiperpolarizabilidade $\beta(-\omega; 0, \omega)$.

No laboratório, a resposta de segunda ordem (SHG) de espécies iônicas é frequentemente determinada através da técnica de Espalhamento Hiper-Rayleigh (HRS) [38, 39, 40]. Nesta técnica, o sinal detectado é proporcional a uma média orientacional do quadrado das componentes do tensor de hiperpolarizabilidade. Em uma configuração experimental típica, a luz espalhada polarizada verticalmente é coletada a um ângulo de 90° em relação à direção do feixe incidente. A intensidade desse espalhamento está relacionada à grandeza $\beta_{HRS}^2(-2\omega; \omega, \omega)$, que pode ser decomposta na soma de dois invariantes orientacionais, $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$ e $\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle$:

$$\beta_{HRS}^2(-2\omega; \omega, \omega) = \sqrt{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle}. \quad (2.88)$$

Estes invariantes, por sua vez, são expressos em termos das componentes moleculares do tensor β :

$$\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = \frac{1}{7} \sum_{\zeta} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{6}{35} \sum_{\zeta \neq \eta} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} + \frac{9}{35} \sum_{\zeta \neq \eta} \beta_{\eta\zeta\zeta}^2 + \frac{6}{35} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi} \beta_{\zeta\eta\eta} \beta_{\zeta\xi\xi} + \frac{2}{35} \beta_{\zeta\eta\xi}^2 \quad (2.89)$$

$$\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle = \frac{1}{35} \sum_{\zeta} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} + \frac{11}{105} \sum_{\zeta \neq \eta} \beta_{\eta\zeta\zeta}^2 - \frac{1}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi} \beta_{\zeta\eta\eta} \beta_{\zeta\xi\xi} + \frac{4}{105} \beta_{\zeta\eta\xi}^2 \quad (2.90)$$

Uma métrica importante para caracterizar a simetria da resposta não linear é a razão de despolarização (DR) [41], definida como a razão entre as intensidades dos componentes invariantes:

$$DR = \frac{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle}{\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle}. \quad (2.91)$$

O valor de DR fornece insights diretos sobre a geometria e a simetria molecular. Para moléculas octopolares, espera-se um valor de DR próximo a 1,5. Já para moléculas do tipo push-pull unidimensionais (lineares), o valor é aproximadamente 5, enquanto para moléculas puramente dipolares, essa razão se aproxima de 9.

RESULTADOS

Neste capítulo, apresentamos uma análise detalhada das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas não lineares dos corantes de azo-carbazol. O objetivo é discutir tais propriedades e como elas variam com as diferentes configurações. Por fim, buscamos fornecer uma explicação física para esses resultados. Esses resultados são importantes para validar a aplicabilidade dessas moléculas em dispositivos fotônicos, como a holografia dinâmica, na qual a eficiência da resposta não linear (NLO) é determinante.

Começaremos pelas moléculas estudadas. Esses compostos são do tipo azo-carbazol, ou seja, contêm um grupo azo ($-N=N-$) ligado a um carbazol ($C_{12}H_9N$) que é composto por dois anéis benzênicos fundidos a um anel de pirrol contendo nitrogênio[42]. Além disso, na outra extremidade do grupo azo temos um anel fenil. Ao todo, investigamos sete compostos, que diferem entre si pelo substituinte inserido na posição para do anel fenil: NO_2 (NACzE), CN (CACzE), CH_3CO (AACzE), F (FACzE), OCH_3 (MACzE), OH (HACzE) e NH_2 (AmACzE). A síntese desses compostos parte da molécula base 3-(fenilazo)-9H-carbazol-9-etanol (ACzE), e cada novo composto é obtido a partir de um anterior. Para mais detalhes sobre esse processo, consulte a referência [5]. As estruturas encontram-se na Figura 3.1.

Uma vez que a aplicação prática desses cromóforos ocorre predominantemente em fase condensada, a análise em fase gasosa é insuficiente. Por essa razão, também calculamos as propriedades considerando o efeito de solvatação. Para esse fim, selecionamos cinco solventes, ordenados por sua constante dielétrica (ϵ) crescente na Tabela 3.1. A seleção incluiu solventes empregados na síntese desses compostos (Metanol, DMSO e Água), além de outros dois, de modo a abranger e permitir a comparação entre meios polares apróticos e próticos.

Realizamos todos os cálculos com o software Gaussian 16 instalado no ambiente HPC do LamCad/UFG. Para a descrição dos estados fundamentais e excitados, empregamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e sua extensão dependente do tempo (TD-DFT). Para o nosso estudo, utilizamos três funcionais troca-correlação diferentes (ω B97X-D, CAM-B3LYP e M06-2X), cujas características foram discutidas na

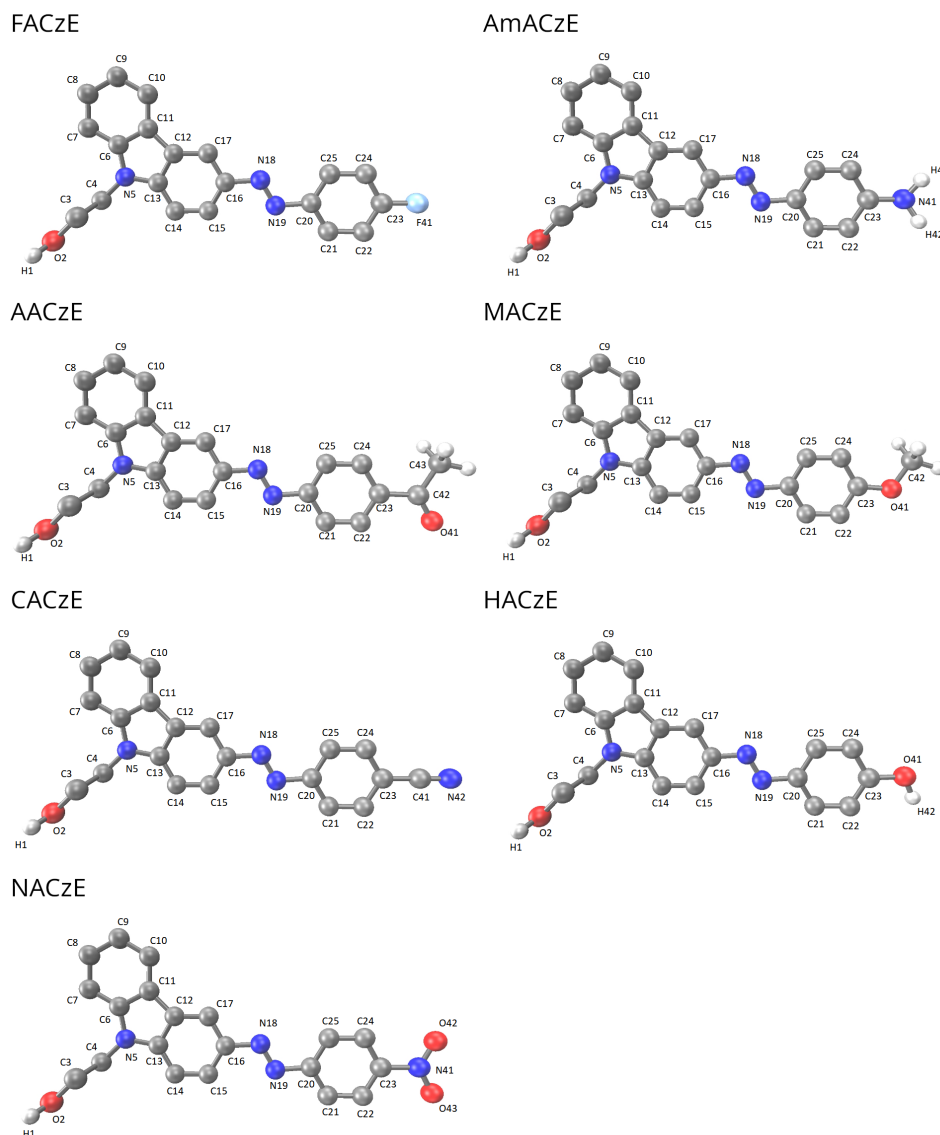


Figura 3.1: Estrutura molecular dos compostos ACzE.

seção 2.4.3. O conjunto de funções base 6-311++G(d,p) foi adotado, por ser adequado à descrição de estados deslocalizados, graças às suas funções difusas e de polarização. Os efeitos de solvente foram modelados através do Polarizable Continuum Model (PCM), que trata o solvente como um meio dielétrico contínuo.

A partir da próxima seção, faremos uma discussão detalhada dos resultados. Inicialmente, na Seção 3.1, analisaremos as geometrias de equilíbrio e o parâmetro de alternância de comprimento de ligação (BLA), examinando o efeito da solvatação na estrutura molecular. Na sequência, Seção 3.2, analisaremos os espectros de absorção. A investigação avança na Seção 3.3, onde investigaremos as propriedades ópticas não lineares por meio do cálculo da primeira hiperpolarizabilidade estática, dinâmica (β_{HRS}) e da razão de despolarização (DR). Por fim, na Seção 3.4, estabeleceremos uma correlação entre a resposta NLO e a variação do momento de dipolo ($\Delta\mu$).

Tabela 3.1: Solventes usados, ordenados pela constante dielétrica (ϵ).

Meio	ϵ	Caráter
Diclorometano	8,9	Aprótico
Acetona	20,7	Aprótico
Metanol	32,7	Prótico
DMSO	46,7	Aprótico
Água	78,4	Prótico

3.1 Geometria de equilíbrio do estado fundamental

O objetivo desta seção é avaliar como os parâmetros geométricos, especificamente distâncias e ângulos de ligação, são influenciados por diferentes características moleculares e meios. A análise inicia-se pela validação da metodologia, comparando o desempenho de diferentes funcionais. Em seguida, examinamos a influência do meio, avaliando a rigidez molecular e as variações geométricas frente à solvatação em solventes de diferentes polaridades. Posteriormente, investigamos o impacto estrutural promovido pela substituição periférica, discriminando as alterações induzidas pelos grupos doadores e aceitadores no esqueleto do cromóforo. Por fim, a discussão é complementada pela análise da Alternância de Comprimento de Ligação (BLA)

Realizamos os cálculos de otimização de geometria utilizando o software Gaussian 16, disponível no cluster LamCad. A estratégia computacional adotou o funcional CAM-B3LYP para a otimização inicial das estruturas. As geometrias resultantes serviram como ponto de partida para otimizações subsequentes utilizando os funcionais ω B97X-D e M06-2X. Os resultados de comprimentos de ligação obtidos em fase gasosa (CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)) para os derivados azo-carbazol estão na tabela 3.2.

Para investigar os efeitos de solvatação, empregamos o modelo de contínuo polarizável (PCM). A metodologia seguiu uma coerência hierárquica: para cada funcional (CAM-B3LYP, ω B97X-D e M06-2X), a geometria otimizada previamente em fase gasosa foi utilizada como ponto de partida para a respectiva otimização em solvente. Os resultados para comprimentos de ligação para o NACzE em fase gasosa e diferentes solventes (CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)) estão na tabela 3.3.

Sob uma inspeção visual qualitativa, as alterações estruturais entre as diferentes moléculas mostram-se imperceptíveis, sugerindo que as variações são sutis. Portanto, para identificar e compreender essas diferenças, torna-se indispensável a análise quantitativa dos dados numéricos.

Iniciando pela comparação entre os funcionais e adotando como referência a geometria otimizada pelo funcional CAM-B3LYP, observamos uma alta consistência entre eles, sendo as variações geométricas sutis. Calculando a diferença entre os comprimentos de ligação e ângulos correspondentes, notamos que, em relação ao comprimento de ligação (R), a diferença média é de apenas 0.0016 Å, enquanto para os ângulos de ligação (A)

Tabela 3.2: Comprimentos de ligação (Å) obtidos em fase gasosa (CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)) para os derivados azo-carbazol.

Ligação	FACzE	AACzE	CACzE	NACzE	AmACzE	MACzE	HACzE
H1-O2	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957
C3-O2	1.413	1.413	1.413	1.413	1.414	1.414	1.414
C4-C3	1.523	1.523	1.523	1.523	1.523	1.523	1.523
C4-N5	1.444	1.444	1.444	1.444	1.443	1.443	1.443
C6-N5	1.387	1.388	1.388	1.389	1.386	1.387	1.387
C6-C7	1.393	1.393	1.393	1.393	1.393	1.393	1.393
C6-C11	1.409	1.409	1.408	1.408	1.409	1.409	1.409
C7-C8	1.387	1.387	1.386	1.386	1.387	1.387	1.387
C8-C9	1.401	1.401	1.401	1.401	1.401	1.401	1.401
C9-C10	1.386	1.386	1.386	1.386	1.386	1.386	1.386
C10-C11	1.393	1.393	1.393	1.393	1.393	1.393	1.393
C12-C11	1.446	1.447	1.447	1.447	1.447	1.447	1.447
C12-C17	1.389	1.389	1.388	1.388	1.390	1.390	1.390
C13-N5	1.379	1.378	1.377	1.376	1.381	1.380	1.380
C13-C12	1.410	1.411	1.411	1.412	1.409	1.410	1.410
C14-C13	1.399	1.399	1.400	1.400	1.398	1.399	1.399
C15-C14	1.379	1.379	1.378	1.378	1.380	1.380	1.380
C16-C15	1.408	1.409	1.409	1.409	1.408	1.408	1.408
C16-C17	1.389	1.390	1.391	1.391	1.389	1.389	1.389
C16-N18	1.415	1.413	1.411	1.410	1.417	1.417	1.417
N18-N19	1.242	1.243	1.244	1.244	1.244	1.243	1.243
C20-N19	1.421	1.423	1.423	1.423	1.414	1.417	1.417
C21-C20	1.392	1.394	1.393	1.393	1.393	1.396	1.391
C22-C21	1.388	1.385	1.385	1.386	1.385	1.381	1.388
C22-C23	-	1.395	1.396	1.386	-	1.397	-
C23-C22	1.382	-	-	1.386	1.399	-	1.392
C24-C23	1.387	1.399	1.400	1.390	1.404	1.398	1.397
C25-C20	1.397	1.396	1.397	1.398	1.398	1.393	1.399
C25-C24	1.384	1.384	1.382	1.383	1.380	1.387	1.381

e ângulos diedros (D), as variações médias foram de 0.14° e 0.35° , respectivamente. A discrepância máxima para os comprimentos de ligação foi de aproximadamente 0.0049 \AA (observada no composto FACzE). Já a maior discrepância angular foi de cerca de 0.95° , localizada consistentemente no ângulo $A(C3, C4, N5)$ do anel carbazol. O diedro $D(C4, N5, C12, C13)$, na mesma região, apresentou a maior variação torcional (entre 2.5° e 2.8°). O funcional M06-2X tende a fornecer comprimentos de ligação ligeiramente menores, ao passo que o funcional ω B97X-D tende a apresentar os maiores desvios nos ângulos diedros. Dada essa consistência, os próximos resultados serão no funcional CAM-B3LYP.

Visto que estas moléculas diferem apenas pelo substituinte periférico, é possível realizar uma análise comparativa da estrutura comum do cromóforo para verificar se a substituição induz alterações geométricas no restante da molécula. Adotando o NACZE

Tabela 3.3: Comprimentos de ligação (\AA) para o NACzE em fase gasosa e diferentes solventes (CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)).

Ligação	Gás	DCM	Acetona	DMSO	Metanol	Água
H1-O2	0.957	0.959	0.959	0.959	0.959	0.959
C3-O2	1.413	1.416	1.416	1.416	1.416	1.416
C4-C3	1.523	1.523	1.523	1.523	1.523	1.523
C4-N5	1.444	1.447	1.447	1.448	1.448	1.448
C6-N5	1.389	1.388	1.388	1.388	1.388	1.388
C6-C7	1.393	1.394	1.394	1.394	1.394	1.394
C6-C11	1.408	1.409	1.409	1.409	1.409	1.409
C7-C8	1.386	1.387	1.387	1.387	1.387	1.387
C8-C9	1.401	1.402	1.402	1.402	1.402	1.403
C9-C10	1.386	1.386	1.386	1.386	1.386	1.387
C10-C11	1.393	1.395	1.395	1.395	1.395	1.395
C12-C11	1.447	1.447	1.447	1.447	1.447	1.447
C12-C17	1.388	1.388	1.388	1.388	1.388	1.388
C13-N5	1.376	1.374	1.373	1.373	1.373	1.373
C13-C12	1.412	1.413	1.413	1.413	1.413	1.413
C14-C13	1.400	1.401	1.401	1.401	1.401	1.402
C15-C14	1.378	1.377	1.377	1.377	1.377	1.377
C16-C15	1.409	1.411	1.411	1.411	1.411	1.412
C16-C17	1.391	1.393	1.393	1.393	1.393	1.393
C16-N18	1.410	1.408	1.409	1.409	1.409	1.409
N18-N19	1.244	1.245	1.245	1.245	1.245	1.245
C20-N19	1.423	1.422	1.421	1.421	1.421	1.421
C21-C20	1.393	1.394	1.394	1.394	1.394	1.394
C22-C21	1.386	1.385	1.385	1.385	1.385	1.385
C23-C22	1.386	1.387	1.387	1.387	1.387	1.387
C23-N41	1.474	1.468	1.467	1.467	1.467	1.467
C24-C23	1.390	1.391	1.390	1.390	1.390	1.391
C25-C20	1.398	1.398	1.398	1.398	1.398	1.398
C25-C24	1.383	1.382	1.383	1.383	1.383	1.383
N41-O42	1.215	1.218	1.218	1.218	1.218	1.218
N41-O43	1.215	1.218	1.218	1.218	1.218	1.218

como referência, observamos que, para o comprimento de ligação (R), a maioria das ligações apresenta uma variação inferior a 0.001 \AA . Já para os ângulos (A), a variação média oscila entre 0.1° e 0.5° . A análise detalhada revela, contudo, que essas diferenças não se distribuem uniformemente, os valores mais expressivos concentram-se nos carbonos C22, C23 e C24 do anel fenila, região onde o substituinte está ligado. Em comparação ao NACzE, o derivado AmACzE apresenta um alongamento nessas ligações de até $+0.0146 \text{ \AA}$ em solventes polares. Por outro lado, o FACzE tende a exibir encurtamentos nessas mesmas ligações, como -0.0044 \AA em fase gasosa. Já para os ângulos (A), o efeito mais pronunciado ocorre no ângulo $A(\text{C22}, \text{C23}, \text{C24})$, vértice de ligação do substituinte, onde a diferença atinge aproximadamente 3.8° para o AmACzE em diclorometano e acetona.

A análise detalhada dos efeitos de solvatação sobre a geometria molecular, utilizando o funcional CAM-B3LYP, revelou que a estrutura do sistema carbazol-azo permanece notavelmente rígida, apresentando variações de comprimento de ligação tipicamente inferiores a 0.002 \AA . Diversas ligações, especialmente aquelas localizadas no anel carbazol (como $R(\text{C3}, \text{C4})$ e $R(\text{C11}, \text{C12})$), exibem variações inferiores a 0.0001 \AA , demonstrando essa rigidez. Em contraste, observamos uma localização clara das perturbações geométricas no anel fenila e, mais pronunciadamente, na vizinhança imediata do átomo de carbono ligado ao grupo substituinte (C23). A análise dos dados revela que, embora a geometria molecular seja influenciada pelo meio, as variações são geralmente de pequena magnitude, corroborando a rigidez estrutural. O padrão de aumento das diferenças geométricas correlacionado à polaridade do solvente (Gás < Acetona < Metanol < DM-SO/Água) mostrou-se consistente para todas as moléculas analisadas. Notavelmente, os ângulos diedros que definem a torção entre o anel fenila e o plano do sistema azo-carbazol ($D(\text{N18}, \text{N19}, \text{C20}, \text{C21})$ e $D(\text{N18}, \text{N19}, \text{C20}, \text{C25})$) foram os parâmetros mais afetados, variando em até 8° em água, sugerindo que o solvente atua modulando a planaridade global da molécula.

Comparando agora os diferentes substituintes, a solvatação polar induz modificações estruturais sutis, porém notamos um padrão de alongamento e encurtamento de ligações que evidencia a diferença de comportamento entre os grupos aceitadores (FACzE, AACzE, CACzE e NACzE) e doadores (AmACzE, MACzE e HACzE). Entre os grupos doadores, o AmACzE, funcionalizado com o grupo amino ($-\text{NH}_2$), destaca-se como o sistema mais sensível: observa-se um alongamento sistemático das ligações N–H, concomitante ao encurtamento da ligação C23 – N41, reforçando o caráter doador em solução e sugerindo uma maior localização eletrônica. Já o MACzE, com o substituinte metoxi ($-\text{OCH}_3$), evidencia a transferência de carga ressonante do oxigênio para o anel aromático através do encurtamento da ligação C23 – O41 e do alongamento da ligação C42 – O41. Comportamento análogo é verificado no HACzE ($-\text{OH}$), que apresenta encurtamento de C23 – O41 acompanhado pelo alongamento da ligação O–H, preservando, contudo, a deslocalização global.

Nos cromóforos aceitadores, as alterações geométricas confirmam o fortalecimento progressivo do caráter push-pull e da polarização intramolecular. O FACzE exibe variações mínimas, com a ligação C–F sofrendo apenas um ligeiro alongamento (1.348 → 1.353 Å). Já o AACzE demonstra uma polarização acentuada, evidenciada pelo alongamento da ligação carbonílica (C=O: 1.211 → 1.217 Å). No CACzE, preserva-se a rigidez do grupo nitrila (C≡N ≈ 1.150 Å), mas observa-se o encurtamento das ligações C13–N5 e C16–N18. Por fim, o NACzE, sendo o mais polarizado, apresenta o encurtamento da ligação C23–N41 concomitante ao alongamento das ligações N–O.

Uma estratégia robusta para investigar as distorções estruturais em sistemas conjugados é analisar a coordenada *Bond Length Alternation* (BLA). De maneira geral, a BLA é definida como a diferença entre os comprimentos de ligações formalmente simples e duplas ao longo de um caminho de conjugação. A magnitude e o sinal desta coordenada permitem classificar o estado eletrônico do sistema: valores positivos indicam a predominância de uma forma neutra (associada ao caráter benzenoide), enquanto valores negativos apontam para formas zwitteriônicas (associadas ao caráter quinoide), caracterizadas pela separação de cargas[43].

Neste trabalho, para avaliar o anel fenila do caminho conjugado fenil-azo, calculamos a BLA considerando as distâncias interatômicas d_1 (C21–C20), d_2 (C22–C21), d_3 (C22–C23), d_4 (C25–C20), d_5 (C25–C24) e d_6 (C24–C23), conforme a seguinte expressão:

$$BLA = \frac{(d_1 - d_2) + (d_3 - d_2) + (d_4 - d_5) + (d_6 - d_5)}{4}$$

Aplicando-se esta definição, os resultados obtidos para a BLA dos derivados azo-carbazol, tanto em fase gasosa quanto em diferentes solventes, estão dispostos na Tabela 3.4. Nos cromóforos doadores (AmACzE, MACzE e HACzE), a solvatação polar induz modificações sutis, porém elucidativas. O AmACzE apresenta um aumento na BLA de 0.016 para 0.019 Å ao passar da fase gasosa para solventes polares. Já os compostos MACzE e HACzE exibem variações menores (de 0.012 para 0.013 Å). Entre os aceitadores, o FACzE apresenta variações mínimas (0.006 → 0.007 Å), denotando uma conjugação uniforme e baixo efeito indutivo. Em contrapartida, os derivados AACzE e CACzE mostram incrementos na BLA (0.011 → 0.012 Å e 0.013 → 0.014 Å, respectivamente). O NACzE, com variação de 0.010 para 0.012 Å, ratifica sua posição como o derivado de alta anisotropia, consistente com uma elevada eficiência push-pull.

Em suma, a análise conjunta dos parâmetros geométricos e da BLA revela um contraste evidente entre os grupos estudados. Observa-se que os substituintes doadores, embora aumentem a densidade eletrônica local, tendem a reduzir a conjugação global e a homogeneidade da deslocalização, comportamento este particularmente acentuado no AmACzE, o que limita a eficiência em óptica não linear (NLO). Por outro lado, os substituintes aceitadores intensificam progressivamente a polarização intramolecular e o

Tabela 3.4: Valores de BLA (\AA) calculados no nível CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) em fase gasosa e em diferentes solventes.

Molécula	Gás	DCM	Acetona	DMSO	Metanol	Água
FACzE	0.006	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
AACzE	0.011	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012
CACzE	0.013	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014
NACzE	0.010	0.012	0.012	0.012	0.012	0.011
AmACzE	0.016	0.018	0.018	0.019	0.019	0.019
MACzE	0.012	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013
HACzE	0.012	0.013	0.012	0.013	0.013	0.013

DCM = Diclorometano.

caráter push-pull, culminando em uma maior anisotropia estrutural. Neste cenário, o NACzE destaca-se como o caso mais proeminente, reunindo as características estruturais ideais para respostas ópticas não lineares aprimoradas.

3.2 Espectro de absorção

O objetivo desta seção é investigar o espectro de absorção, avaliando sua sensibilidade frente aos diferentes tipos de substituintes e à natureza do meio. Mais especificamente, vamos analisar como os máximos de absorção (λ_{max}) e as forças do oscilador (f) variam em função desses fatores. Para tanto, a discussão inicia-se pela caracterização em fase gasosa, estabelecendo o comportamento intrínseco dos derivados, e segue para a análise dos efeitos solventes com diferentes polaridades.

A análise dos espectros de absorção eletrônica calculados em fase gasosa (nível CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)) para a série de azo-carbazóis revela um padrão sistemático. Como ilustrado na Figura 3.2, observa-se a presença de dois picos de absorção distintos, sendo o mais intenso invariavelmente associado ao segundo estado excitado (S_2) do cromóforo. A caracterização deste estado indica que a transição de maior contribuição é predominantemente do tipo HOMO \rightarrow LUMO. Os derivados possuem as seguintes forças de oscilador: AmACzE ($f = 1,1785$), AACzE ($f = 1,1779$), CACzE ($f = 1,1512$), MACzE ($f = 1,1200$), NACzE ($f = 1,1181$), HACzE ($f = 1,0844$) e FACzE ($f = 0,9871$).

Em relação aos máximos de absorção (λ_{max}), observa-se uma clara dependência espectral ditada pela natureza eletrônica do substituinte. Entre os sistemas do tipo push-pull, o composto NACzE destaca-se com a transição mais deslocada para o vermelho (358, 57 nm), seguido pelo CACzE (349, 53 nm) e AACzE (347, 59 nm). Este comportamento reflete o forte efeito estabilizador que substituintes retiradores de elétrons exercem sobre os orbitais LUMO.

Os compostos contendo grupos substituintes doadores de elétrons apresentam picos de absorção deslocados para menores comprimentos de onda (azul), com os valores: AmACzE (344,65 nm), MACzE (339,13 nm) e HACzE (335,61 nm). Esse comportamento está de acordo com o aumento da energia do orbital HOMO e a redução na separação efetiva de carga. Todos os dados vistos anteriormente reafirmam que, no estado gasoso, o tipo de substituinte determina tanto a localização espectral quanto a intensidade das transições eletrônicas $\pi - \pi^*$.

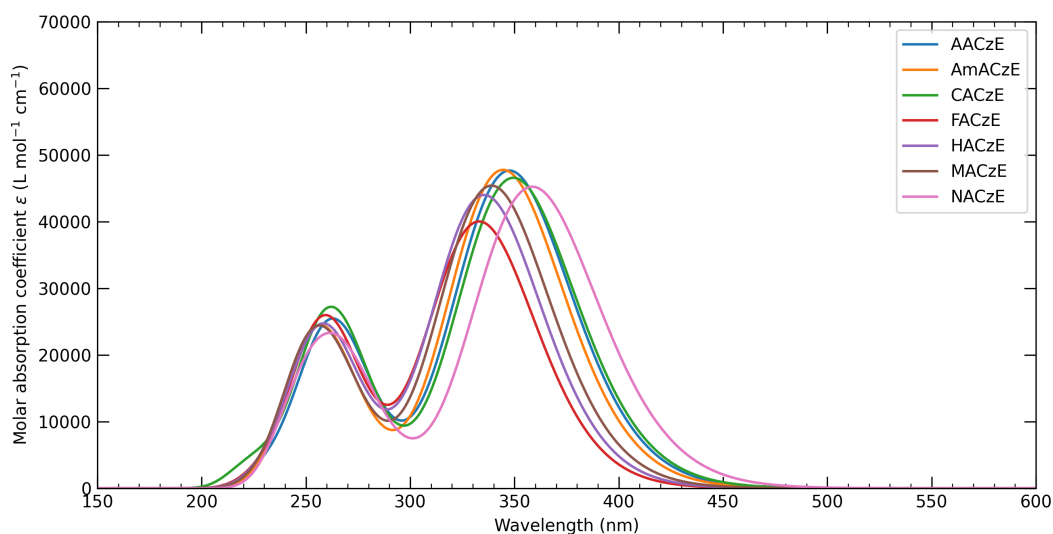


Figura 3.2: Espectros de absorção eletrônica calculados no nível CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) para AACzE, AmACzE, CACzE, FACzE, HACzE, MACzE e NACzE em fase gasosa.

Além da banda principal descrita anteriormente, os espectros calculados exibem um segundo pico de absorção relevante na região do ultravioleta, localizado entre 250 e 267 nm. Embora apresentem intensidades inferiores às da primeira banda, essas transições possuem forças de oscilador significativas, com o derivado CACzE exibindo o maior valor ($f = 0,5407$) e o HACzE o menor ($f = 0,2393$). Nota-se que, diferentemente do primeiro pico associado invariavelmente ao estado S_2 , os estados excitados responsáveis por esta segunda absorção variam entre S_5 e S_8 .

Em termos de posição espectral, o padrão de substituição influencia novamente os máximos de absorção (λ_{max}), porém com sutis diferenças em relação à primeira banda. O composto NACzE mantém-se com a transição mais deslocada para o vermelho (266,88 nm), seguido pelo AACzE (263,92 nm) e, neste caso, pelo HACzE (262,93 nm), que se aproxima dos valores do CACzE (262,90 nm). Por outro lado, os derivados com substituintes fortemente doadores, AmACzE e MACzE, apresentam os picos de maior energia (deslocados para o azul), situados em 252,32 nm e 250,93 nm, respectivamente.

Agora vamos olhar para o efeito de solvente sobre o espectro de absorção dos cromóforos. Dentre as características importantes, a primeira delas é a manutenção do

Tabela 3.5: Comprimentos de onda de absorção (λ , em nm) e [forças do oscilador correspondentes f] calculados com nível CAM-B3LYP/6-311++G(d,p).

Cromóforo	Gás	Diclorometano	Acetona	Metanol	DMSO	Água
FACzE	333,20 [0,9871]	360,48 [1,3122]	363,62 [1,3411]	364,57 [1,3496]	365,08 [1,3540]	365,55 [1,3581]
AACzE	347,59 [1,1779]	379,26 [1,4864]	382,58 [1,5108]	383,57 [1,5177]	384,09 [1,5213]	384,58 [1,5245]
CACzE	349,53 [1,1512]	381,12 [1,4774]	384,44 [1,5048]	385,45 [1,5127]	385,97 [1,5168]	386,44 [1,5205]
NACzE	358,57 [1,1181]	397,92 [1,4365]	401,96 [1,4629]	403,04 [1,4691]	402,63 [1,4640]	403,22 [1,4676]
AmACzE	344,65 [1,1785]	380,28 [1,5008]	384,80 [1,5261]	386,21 [1,5334]	386,96 [1,5371]	387,66 [1,5406]
MACzE	339,13 [1,1200]	368,45 [1,4214]	371,94 [1,4467]	373,00 [1,4540]	373,57 [1,4578]	374,09 [1,4613]
HACzE	335,61 [1,0844]	364,72 [1,4101]	368,20 [1,4373]	369,28 [1,4452]	369,84 [1,4493]	370,35 [1,4529]

efeito eletrônico intrínseco dos substituintes sobre o comprimento de onda de absorção máxima. A sequência hierárquica observada na fase gasosa, na qual os compostos de caráter push-pull apresentam os maiores valores de λ_{max} e os compostos com substituintes doadores exibem os menores, é preservada em todos os meios solventes. Como evidenciado na Tabela 3.5, pequenas trocas de posição ocorrem apenas entre moléculas cujos valores já eram muito próximos, como é o caso de CACzE, AACzE e AmACzE.

Adicionalmente, a natureza da transição eletrônica responsável pela absorção permanece inalterada, correspondendo ao segundo estado excitado ($S_0 \rightarrow S_2$), com contribuição dominante da transição HOMO \rightarrow LUMO em todos os ambientes. Quanto à intensidade da absorção, representada pela força de oscilador (f), os dados indicam que, de modo geral, a ordem entre os compostos também se mantém.

Embora a ordem relativa induzida pelos substituintes seja mantida, observa-se um aumento considerável no valor absoluto do comprimento de onda de absorção. Ao comparar os resultados em fase gasosa com os obtidos em solução, nota-se um significativo deslocamento batocrômico (para o vermelho) em todos os compostos estudados. Tomando o derivado NACzE como exemplo, o máximo de absorção desloca-se de 358,57 nm para 397,92 nm em diclorometano e atinge 403,22 nm em água. A magnitude deste deslocamento para um dado cromóforo apresenta uma clara dependência da polaridade do meio. Conforme sumarizado na Tabela 3.5, a análise do comportamento individual de cada azo-carbazol (por linha da tabela) mostra que o valor de λ_{max} aumenta progressivamente ao se avançar para solventes de maior polaridade. Notavelmente, o incremento mais pronunciado ocorre entre a fase gasosa e o diclorometano, com deslocamentos da ordem

de 30 a 40 nm. À medida que a polaridade aumenta para solventes como acetona, DMSO, metanol e água, os incrementos adicionais em λ_{max} tornam-se progressivamente menores, frequentemente inferiores a 2 nm entre DMSO e água. Este achatamento na progressão indica uma saturação do efeito de estabilização por solvatação dielétrica.

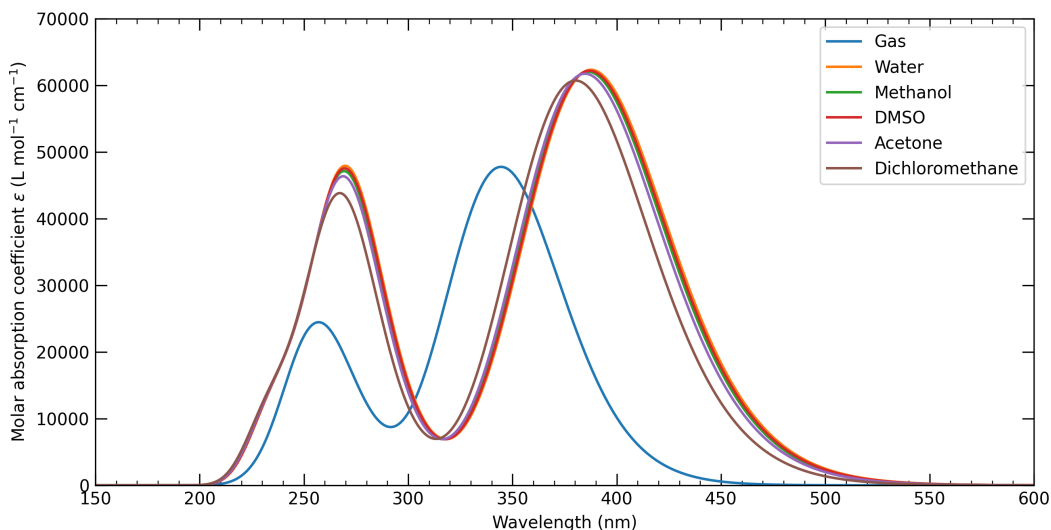


Figura 3.3: Espectro de absorção eletrônica calculado (CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)) para o composto AmACzE em diferentes meios solventes (Gás, Diclorometano, Acetona, DMSO, Metanol e Água).

Além do deslocamento espectral, a solvatação provoca um efeito hipercrômico notável. As forças de oscilador, que em fase gasosa flutuavam entre valores próximos a 1,1, sofrem um incremento substancial nos meios solvatados, situando-se entre $f = 1,31$ e $f = 1,54$. O composto AmACzE, por exemplo, exibe o maior valor de força do oscilador em água ($f = 1,5406$). A dependência da polaridade do solvente no deslocamento da banda de absorção principal é claramente ilustrada para o derivado AmACzE na Figura 3.3, onde se observa a progressão batocrômica e o aumento de intensidade ao passar de solventes menos polares para os mais polares.

Adicionalmente, os espectros apresentam uma segunda banda relevante na região do ultravioleta (264 – 272 nm em água), associada a estados excitados de maior energia (entre S_5 e S_9). A solvatação exerce um efeito hipercrômico marcante sobre essas transições, ao se comparar a fase gasosa com a solução aquosa, nota-se um aumento substancial nas intensidades, exemplificado pelo NACzE, cuja força do oscilador salta de $f = 0,3566$ para $f = 0,8756$. A visualização comparativa dos espectros de absorção em água para toda a série, apresentada na Figura 3.4, ilustra claramente esses efeitos. Em termos de posicionamento espectral, o efeito do solvente promove, majoritariamente, um deslocamento batocrômico em relação a fase gasosa, comportamento evidente nos derivados com substituintes doadores, como o AmACzE (deslocamento de 252,32 para

266,73 nm) e o AACzE, que atinge o maior comprimento de onda desta série (de 263,92 para 271,72 nm). O composto NACzE, porém, demonstra uma redução no comprimento de onda (de 266,88 para 265,37 nm). Vale destacar que, para o NACzE, essa transição corresponde ao oitavo estado excitado (S_8) na fase gasosa, enquanto em água ela passa a ser atribuída ao nono estado excitado (S_9).

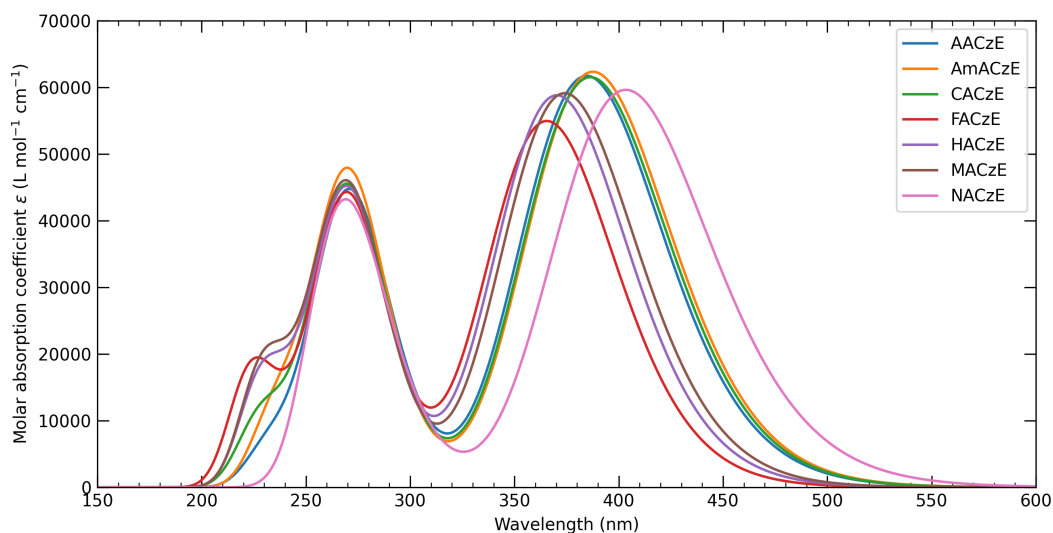


Figura 3.4: Espectros de absorção eletrônica calculados (CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)) para a série de azo-carbazóis em meio aquoso.

Em suma, os resultados confirmam que a natureza do substituinte governa tanto a posição espectral quanto a intensidade das transições eletrônicas $\pi - \pi^*$. A introdução de solventes polares promove uma estabilização diferencial dos estados fundamental e excitado, resultando em um deslocamento batocrômico sistemático (de +32 a +45 nm em relação à fase gasosa) e em um aumento consistente na intensidade das transições (incremento de Δf entre 29% e 38%).

3.3 Primeira hiperpolarizabilidade

Vamos iniciar destacando que os valores de primeira hiperpolarizabilidade (β_{HRS}) obtidos para os derivados azo-carbazol são expressivamente elevados quando comparados a materiais ópticos de referência reportados na literatura. Por exemplo, a ureia e a p-nitroanilina apresentam valores de β da ordem de $0,3 \times 10^{-30}$ e $6,4 \times 10^{-30}$ esu, respectivamente[44, 45]. Em contraste, os cromóforos aceitadores deste trabalho, como o NACzE (NO_2), atingem β_{HRS} estática de até $115,2 \times 10^{-30}$ esu em meio aquoso, valor que supera em mais de uma ordem de grandeza o da p-nitroanilina. Especificamente, em fase gasosa, os valores de β_{HRS} estática para a série investigada são: $40,7 \times 10^{-30}$ esu para o NACzE (NO_2), $29,9 \times 10^{-30}$ esu para o AACzE ($COCH_3$), $29,0 \times 10^{-30}$ esu para o

CACzE (CN), $12,3 \times 10^{-30}$ esu para o FACzE (F), $6,6 \times 10^{-30}$ esu para o HACzE (OH), $5,4 \times 10^{-30}$ esu para o MACzE (OCH₃) e $1,8 \times 10^{-30}$ esu para o AmACzE (NH₂).

Considerando os valores apresentados no parágrafo anterior, observa-se que, de forma análoga ao comportamento do espectro de absorção, a magnitude da primeira hiperpolarizabilidade é governada pela natureza eletrônica do substituinte. Especificamente na fase gasosa, os grupos fortemente retiradores de elétrons (presentes no NACzE, CACzE, AACzE e FACzE) determinam os maiores valores de β_{HRS} , enquanto os cromóforos com substituintes doadores (AmACzE, MACzE, HACzE) exibem respostas substancialmente mais fracas, situando-se aproximadamente uma ordem de grandeza abaixo dos derivados aceitadores. Fisicamente, essa dicotomia confirma que a estabilização do orbital LUMO por espécies eletronegativas favorece a contribuição de transferência de carga (CT) para a resposta não linear. Inversamente, o efeito de elevação da energia do orbital HOMO promovido pelos grupos doadores reduz a separação efetiva de carga e, conseqüentemente, suprime a contribuição para o β_{HRS} .

Ao analisarmos a influência do ambiente, observamos que o valor da primeira hiperpolarizabilidade (β_{HRS}) cresce com o aumento da polaridade do solvente, conforme apresentado na Tabela 3.6. Um aspecto notável desses resultados é que o impacto relativo da solvatação mostra-se mais pronunciado nos sistemas que possuem respostas intrínsecas mais baixas (grupos doadores). Para o derivado AmACzE, por exemplo, o valor de β_{HRS} salta de 1,75 para $5,53 \times 10^{-30}$ esu, o que representa um incremento expressivo de 216%. Comportamento similar é verificado para o MACzE e o HACzE, que exibiram aumentos da ordem de 190% e 200%, respectivamente. Em contrapartida, para os cromóforos intrinsecamente mais responsivos (NACzE, AACzE, CACzE e FACzE), embora os valores absolutos de hiperpolarizabilidade sejam significativamente maiores, os incrementos relativos induzidos pelo solvente situam-se em uma faixa menor, variando de 125% a 185%. Esse comportamento resulta da estabilização diferencial dos estados de transferência de carga pelo meio polar, mecanismo que amplifica significativamente a resposta óptica não linear.

Tabela 3.6: Valores da primeira hiperpolarizabilidade estática (β_{HRS}) em 10^{-30} esu para os derivados de azo-carbazol em fase gasosa e diferentes solventes.

Cromóforo	Gás	Diclorometano	Acetona	Metanol	DMSO	Água
FACzE	12.30	30.73	33.50	34.38	34.85	35.29
AACzE	29.92	67.71	72.98	74.62	75.48	76.30
CACzE	29.01	68.72	74.14	75.83	76.71	77.54
NACzE	40.70	102.01	110.72	113.34	113.81	115.16
AmACzE	1.75	4.60	5.15	5.33	5.43	5.53
MACzE	5.41	15.18	16.83	17.37	17.65	17.92
HACzE	6.60	17.24	18.94	19.48	19.77	20.04

Até agora vimos o comportamento da hiperpolarizabilidade estática, passamos agora a analisar o β_{HRS} dinâmico. Para esse estudo, escolhemos as frequências típicas de 798, 1064, 1313 e 1550 nm, que correspondem a comprimentos de onda de lasers amplamente utilizados em aplicações fotônicas. Apresentamos os valores obtidos de β_{HRS} na Tabela 3.7. Observamos que, independente do cromóforo e do solvente, os valores de β_{HRS} aumentam com o comprimento de onda. Como exemplos, notamos que o NACzE sai de 51,13 (798 nm) para 96,72 (1550 nm); o FACzE aumenta de 15,17 para 26,55 (75%); e o AmACzE varia de 1,97 para 2,95 (50%). Essa tendência é consistente com o mecanismo de dispersão eletrônica, no qual a aproximação ao regime ressonante aumenta a contribuição dos estados excitados, amplificando assim a resposta óptica não linear.

A análise dos efeitos dos substituintes, agora na hiperpolarizabilidade dinâmica, revela um comportamento análogo ao observado para o β_{HRS} estático: os cromóforos com grupos aceitadores fortes apresentam os maiores valores de resposta não linear, enquanto aqueles com substituintes doadores exibem as respostas mais modestas, refletindo a eficiência da transferência de carga intramolecular. Dessa forma, tanto em regime estático quanto dinâmico, e independentemente do comprimento de onda ou da polaridade do solvente, os valores de β_{HRS} obedecem a uma hierarquia bem definida pelo substituinte: NACzE > AACzE \approx CACzE > FACzE > HACzE > MACzE > AmACzE.

Ao examinar o efeito do solvente sobre a hiperpolarizabilidade dinâmica, observamos que, para um cromóforo em um comprimento de onda fixo, o valor de β_{HRS} aumenta sistematicamente ao passar da fase gasosa para meios solvatados. Contudo, diferentemente do comportamento estático, regido predominantemente pela constante dielétrica, a resposta dinâmica apresenta uma clara distinção entre solventes polares próticos e apróticos: os solventes polares próticos (como metanol e água) produzem valores de β_{HRS} consistentemente menores, enquanto os solventes polares apróticos (como acetona, diclorometano e DMSO) geram valores mais elevados. Especificamente, em todos os casos analisados, os valores seguem a hierarquia: gás < metanol < água < acetona < diclorometano < DMSO. Esta ordem corresponde exatamente ao aumento do índice de refração (n) dos solventes, cujos valores são: metanol ($n \approx 1.329$), água ($n \approx 1.334$), acetona ($n \approx 1.359$), diclorometano ($n \approx 1.424$) e DMSO ($n \approx 1.479$).

Em síntese, a análise da hiperpolarizabilidade dinâmica revela que os derivados de azo-carbazol obedecem a três hierarquias bem definidas, conforme evidenciado na Tabela 3.7. Primeiramente, verifica-se que o β_{HRS} aumenta monotonicamente com o comprimento de onda. Em segundo lugar, independentemente do meio ou da frequência, a magnitude da hiperpolarizabilidade preserva a ordem NACzE > AACzE \approx CACzE > FACzE > HACzE > MACzE > AmACzE. Este comportamento ratifica o papel determinante da natureza do substituinte, onde grupos fortemente aceitadores amplificam a resposta óptica não linear muito mais eficientemente do que os grupos doadores. Por fim, em relação ao efeito do meio para um dado cromóforo e comprimento de onda, os valores de β_{HRS} seguem a

Tabela 3.7: Valores dinâmicos da primeira hiperpolarizabilidade β_{HRS} (em 10^{-30} esu) calculados no nível CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) para frequências típicas.

Cromóforo	Gás	Metanol	Água	Acetona	Diclorometano	DMSO
$\lambda = 798 \text{ nm}$						
FACzE	15,17	26,15	26,37	26,56	27,21	27,79
AACzE	36,89	61,33	61,79	62,18	63,45	64,71
CACzE	35,88	61,07	61,49	62,00	63,48	64,59
NACzE	51,13	94,37	94,48	95,67	97,19	99,07
AmACzE	1,97	3,42	3,46	3,47	3,53	3,67
MACzE	6,79	12,87	13,03	13,06	13,28	13,76
HACzE	8,28	14,67	14,81	14,90	15,25	15,64
$\lambda = 1064 \text{ nm}$						
FACzE	17,05	29,72	29,98	30,20	30,95	31,64
AACzE	41,50	70,14	70,69	71,14	72,63	74,14
CACzE	40,46	69,89	70,39	70,99	72,75	74,06
NACzE	58,17	109,90	110,02	111,47	113,25	115,56
AmACzE	2,12	3,73	3,78	3,78	3,86	4,02
MACzE	7,71	14,82	15,00	15,03	15,29	15,87
HACzE	9,39	16,85	17,02	17,12	17,52	18,00
$\lambda = 1313 \text{ nm}$						
FACzE	19,70	34,87	35,19	35,45	36,34	37,19
AACzE	48,10	83,12	83,81	84,36	86,18	88,08
CACzE	47,04	82,93	83,55	84,29	86,46	88,09
NACzE	68,40	133,53	133,67	135,51	137,69	140,71
AmACzE	2,34	4,18	4,24	4,24	4,33	4,52
MACzE	9,02	17,67	17,89	17,93	18,24	18,96
HACzE	10,98	20,04	20,24	20,37	20,84	21,45
$\lambda = 1550 \text{ nm}$						
FACzE	26,55	48,83	49,32	49,69	51,00	52,32
AACzE	65,74	120,15	121,27	122,09	124,91	128,10
CACzE	64,79	120,27	121,28	122,43	125,89	128,59
NACzE	96,72	205,83	206,09	209,15	212,54	218,29
AmACzE	2,95	5,43	5,52	5,53	5,65	5,93
MACzE	12,52	25,67	26,02	26,06	26,51	27,67
HACzE	15,17	28,88	29,21	29,37	30,07	31,05

sequência gás < metanol < água < acetona < diclorometano < DMSO. Esta tendência correlaciona-se com o aumento do índice de refração do solvente. Como resultado destas combinações, o maior valor absoluto de β_{HRS} foi registrado para o NACzE em DMSO a 1550 nm ($218,29 \times 10^{-30}$ esu), contrastando com o menor valor, observado para o AmACzE em fase gasosa a 798 nm ($1,97 \times 10^{-30}$ esu).

A análise da simetria da resposta óptica não linear e da dimensionalidade da transferência de carga foi realizada através da razão de despolarização (DR). Conforme a literatura, valores de DR variam tipicamente entre 1,5 (simetria octupolar) e 9 (sistemas puramente dipolares), sendo que valores próximos a 5 indicam sistemas unidimensionais do tipo push-pull.

Os resultados estáticos, apresentados na Tabela 3.8, demonstram uma forte dependência da anisotropia em relação à natureza eletrônica dos substituintes. Os cromóforos contendo grupos retiradores de elétrons fortes (NACzE, CACzE, AACzE e FACzE) apresentaram os maiores valores de DR, situando-se no intervalo de 4,16 a 4,67. O derivado NACzE destacou-se com o maior valor (4,60 em fase gás), indicando que sua resposta não linear é dominada por um eixo preferencial de polarização, característico de uma transferência de carga unidirecional eficiente.

Tabela 3.8: Razões de despolarização estáticas (DR) para os corantes monolíticos azo-carbazol calculados no nível CAM-B3LYP/6-311++G(d,p).

Cromóforo	Gás	Acetona	Diclorometano	DMSO	Metanol	Água
FACzE	4.16	4.33	4.32	4.34	4.33	4.34
AACzE	4.53	4.56	4.56	4.56	4.56	4.56
CACzE	4.53	4.58	4.59	4.58	4.58	4.58
NACzE	4.60	4.67	4.67	4.67	4.67	4.67
AmACzE	2.00	2.23	2.19	2.26	2.25	2.26
MACzE	3.24	3.64	3.61	3.66	3.65	3.67
HACzE	3.57	3.90	3.88	3.91	3.91	3.92

Em contraste, os derivados com grupos doadores apresentaram valores substancialmente menores, refletindo uma menor anisotropia eletrônica. O composto AmACzE exibiu o comportamento mais isotrópico da série, com DR próximo a 2,0 em fase gás, sugerindo uma distribuição de carga menos direcional e uma baixa eficiência push-pull. Já os compostos MACzE e HCAzE ocuparam uma posição intermediária (DR entre 3,2 e 3,9), evidenciando uma contribuição mista entre múltiplos eixos de polarização.

A influência da solvatação sobre a anisotropia mostrou-se discreta, porém sistemática. Observou-se um leve aumento nos valores de DR em solventes polares (tipicamente entre +0,1 e +0,4 unidades), efeito este mais perceptível nos cromóforos doadores. No caso do AmACzE, o valor de DR elevou-se de 2,00 (gás) para 2,26 (água), indicando que o meio polar intensifica ligeiramente a polarização local, embora sem alterar drasticamente

a natureza quase isotrópica do sistema. Para os aceitadores fortes como o NACzE, a variação foi praticamente desprezível, confirmando a robustez do seu caráter unidirecional independentemente do meio.

A análise dinâmica da razão de despolarização, calculada para frequências no infravermelho próximo (NIR), revelou tendências divergentes conforme o substituinte (Tabela 3.9). Para os sistemas aceitadores, houve um aumento gradual do DR com o crescimento do comprimento de onda de 798 nm para 1550 nm, consolidando o caráter push-pull em regimes de menor energia. O NACzE, por exemplo, atingiu um DR de 4,84 em 1550 nm (fase gás), o maior valor registrado. Inversamente, o derivado AmACzE tornou-se ainda mais isotrópico com o aumento do comprimento de onda, apresentando uma redução do DR para 1,52 em 1550 nm. Esses dados confirmam que a dispersão eletrônica no NIR modula não apenas a magnitude da hiperpolarizabilidade, mas também a direção preferencial da polarização eletrônica molecular.

3.4 Correlação entre variação do dipolo e primeira hiperpolarizabilidade

Analisando os valores absolutos dos momentos de dipolo do estado fundamental (μ_{gs}) e excitado (μ_{ex}), apresentados na Tabela 3.10, observamos que existe uma ordem consistente que se mantém independente do meio (gás ou solvente). Essa tendência segue o mesmo padrão das grandezas discutidas nas seções anteriores: os compostos com grupos aceitadores fortes apresentam os maiores momentos de dipolo, enquanto os doadores apresentam os menores. A distribuição obedece, em geral, à mesma hierarquia de substituintes observada para a hiperpolarizabilidade estática: NACzE > CACzE > AACzE > FACzE > HACzE > MACzE > AmACzE. Contudo, especificamente no dipolo do estado fundamental, nota-se uma inversão nessa ordem entre, onde os valores do AmACzE superam os do MACzE.

Ao analisar o efeito do solvente, constatamos que tanto o momento de dipolo do estado fundamental (μ_{gs}) quanto o do estado excitado (μ_{ex}) aumentam à medida que a constante dielétrica do meio se eleva, indicando que o solvente polar estabiliza a separação de cargas na molécula. Entretanto, esse aumento ocorre de forma seletiva, sendo muito mais pronunciado no estado excitado (μ_{ex}) do que no fundamental. Observando as transições em fase gasosa para todos os cromóforos, temos aumentos significativos nos aceitadores: no NACzE, o dipolo varia de 3,352 a.u. (μ_{gs}) para 7,433 a.u. (μ_{ex}); no CACzE, de 3,158 a.u. para 6,292 a.u.; no AACzE, de 2,131 a.u. para 5,199 a.u.; e no FACzE, de 1,575 a.u. para 3,662 a.u. Já nos grupos com substituintes doadores, as mudanças são mais discretas: no HACzE, o valor passa de 1,080 a.u. para 1,937 a.u.; no MACzE, de 0,732 a.u. para 1,467 a.u.; e no AmACzE, observa-se uma leve variação de 1,051 a.u. para

Tabela 3.9: Razões de despolarização dinâmicas (DR) para os corantes monolíticos azo-carbazol calculados no nível CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) em diferentes comprimentos de onda.

Cromóforo	Gás	Acetona	Diclorometano	DMSO	Metanol	Água
$\lambda = 798 \text{ nm}$						
FACzE	4.27	4.45	4.44	4.45	4.45	4.45
AACzE	4.60	4.68	4.67	4.68	4.68	4.68
CACzE	4.60	4.69	4.68	4.69	4.69	4.69
NACzE	4.68	4.77	4.76	4.77	4.77	4.77
AmACzE	1.78	2.15	2.10	2.18	2.17	2.19
MACzE	3.42	3.79	3.77	3.81	3.80	3.81
HACzE	3.75	4.06	4.04	4.07	4.06	4.07
$\lambda = 1064 \text{ nm}$						
FACzE	4.33	4.50	4.49	4.51	4.50	4.51
AACzE	4.64	4.71	4.71	4.72	4.72	4.72
CACzE	4.64	4.73	4.72	4.73	4.73	4.73
NACzE	4.71	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80
AmACzE	1.68	2.07	2.02	2.10	2.09	2.10
MACzE	3.52	3.89	3.87	3.91	3.90	3.91
HACzE	3.84	4.14	4.13	4.16	4.15	4.16
$\lambda = 1313 \text{ nm}$						
FACzE	4.40	4.57	4.56	4.57	4.57	4.57
AACzE	4.68	4.76	4.75	4.76	4.76	4.76
CACzE	4.69	4.77	4.77	4.77	4.77	4.77
NACzE	4.76	4.84	4.84	4.84	4.84	4.84
AmACzE	1.59	1.98	1.93	2.02	2.00	2.02
MACzE	3.64	4.01	3.99	4.03	4.02	4.03
HACzE	3.95	4.25	4.23	4.26	4.25	4.26
$\lambda = 1550 \text{ nm}$						
FACzE	4.53	4.69	4.68	4.69	4.69	4.69
AACzE	4.76	4.84	4.84	4.85	4.84	4.85
CACzE	4.78	4.86	4.85	4.86	4.86	4.86
NACzE	4.84	4.92	4.91	4.92	4.92	4.92
AmACzE	1.52	1.87	1.82	1.91	1.88	1.90
MACzE	3.88	4.24	4.22	4.26	4.25	4.26
HACzE	4.17	4.44	4.43	4.46	4.45	4.45

0,986 a.u.

Tabela 3.10: Módulos dos momentos de dipolo fundamental (μ_{gs}), excitado (μ_{ex}) e diferença ($\Delta\mu$) calculados com CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) (em a.u.).

Molécula	Propriedade	Gás	Diclorometano	Acetona	Metanol	DMSO	Água
FACzE	μ_{gs}	1.575	1.924	1.963	1.975	1.981	1.987
	μ_{ex}	3.662	4.810	4.942	4.982	5.003	5.023
	$\Delta\mu$	2.207	3.037	3.135	3.165	3.181	3.196
AACzE	μ_{gs}	2.131	2.674	2.731	2.748	2.757	2.766
	μ_{ex}	5.199	6.871	7.056	7.113	7.143	7.170
	$\Delta\mu$	3.149	4.288	4.415	4.454	4.474	4.493
CACzE	μ_{gs}	3.158	3.771	3.829	3.846	3.855	3.864
	μ_{ex}	6.292	8.059	8.241	8.296	8.324	8.351
	$\Delta\mu$	3.208	4.388	4.516	4.554	4.574	4.593
NACzE	μ_{gs}	3.352	4.016	4.080	4.099	4.110	4.120
	μ_{ex}	7.433	9.740	9.978	10.048	10.077	10.112
	$\Delta\mu$	4.150	5.814	5.991	6.043	6.062	6.087
AmACzE	μ_{gs}	1.051	1.268	1.301	1.311	1.317	1.322
	μ_{ex}	0.986	1.268	1.320	1.336	1.346	1.354
	$\Delta\mu$	0.271	0.149	0.174	0.184	0.190	0.196
MACzE	μ_{gs}	0.732	0.917	0.946	0.955	0.960	0.965
	μ_{ex}	1.467	2.027	2.104	2.129	2.142	2.154
	$\Delta\mu$	0.999	1.389	1.440	1.456	1.464	1.472
HACzE	μ_{gs}	1.080	1.353	1.389	1.401	1.407	1.413
	μ_{ex}	1.937	2.462	2.525	2.544	2.554	2.564
	$\Delta\mu$	1.338	1.723	1.768	1.782	1.789	1.796

Ao focarmos na diferença entre os momentos de dipolo ($\Delta\mu$), definida como a diferença vetorial entre o estado excitado (μ_{ex}) e o fundamental (μ_{gs}), nota-se que a hierarquia de valores obedece rigorosamente à mesma ordem encontrada para a hiperpolarizabilidade estática e para μ_{ex} : NACzE > CACzE > AACzE > FACzE > HACzE > MACzE > AmACzE. A natureza dessa variação expressiva nos compostos aceitadores pode ser visualizada na Figura 3.5. Na imagem, observamos à esquerda o orbital de fronteira HOMO (estado fundamental) do NACzE em fase gasosa, com densidade eletrônica concentrada na porção doadora (carbazol); à direita, o orbital LUMO (estado excitado) revela um deslocamento dramático da nuvem eletrônica em direção à extremidade aceptora (grupo nitro). Essa redistribuição espacial evidencia o caráter de transferência de carga (CT) da transição, onde os elétrons claramente migram da extremidade esquerda para a direita da molécula. Quantitativamente, a solvatação em meios polares amplia essa separação: para o NACzE, o $\Delta\mu$ cresce de 4,150 a.u. na fase gasosa para 6,087 a.u. em água. Em conjunto, os dados confirmam que solventes polares atuam como campos estabilizadores que intensificam a polarização intrínseca dos derivados aceptores, mas têm impacto limitado nos sistemas doadores, reforçando a hierarquia push-pull que governa a

resposta óptica não linear da série.

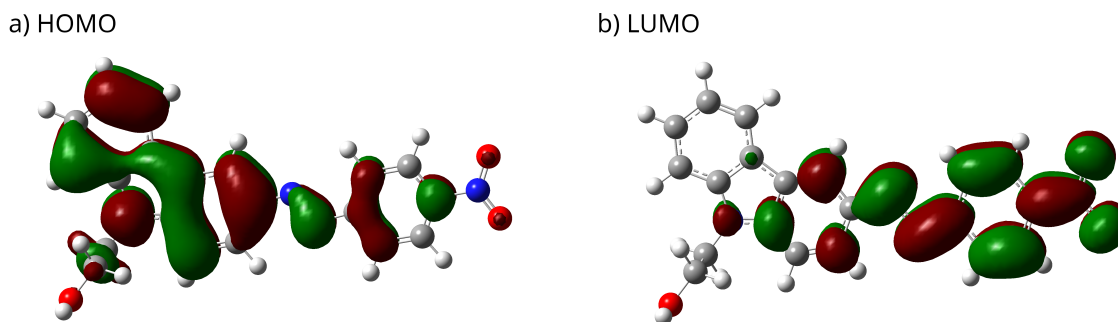


Figura 3.5: a) Orbital molecular de Kohn-Sham HOMO e b) LUMO para o NACzE em fase gasosa, calculados no nível CAM-B3LYP/6-311++G(d,p).

Ao estabelecermos um comparativo direto entre a variação do momento de dipolo ($\Delta\mu$) e a primeira hiperpolarizabilidade estática (β_{HRS}), torna-se evidente que a magnitude da resposta não linear está intrinsecamente ligada à capacidade do sistema em separar cargas sob excitação. Nos derivados aceitadores (FACzE, AACzE, CACzE e NACzE), observa-se que a solvatação atua como um amplificador da diferença de dipolo entre os estados fundamental e excitado. O NACzE ilustra esse fenômeno de forma paradigmática: seu $\Delta\mu$ salta de 4,15 a.u. na fase gasosa para 6,09 a.u. em água. Essa tendência de crescimento é espelhada com precisão pelos valores de β_{HRS} , onde o NACzE atinge o pico da série (115×10^{-30} esu em água), seguido pelos derivados CACzE e AACzE (aprox. 75×10^{-30} esu) e pelo FACzE (35×10^{-30} esu). Fisicamente, esse comportamento demonstra que a excitação eletrônica nesses sistemas intensifica a transferência de carga unidirecional, reforçando o caráter push-pull e a anisotropia estrutural, fatores determinantes para uma resposta óptica robusta.

Em contrapartida, a análise dos derivados doadores revela um cenário onde essa correlação limita a eficiência óptica. O composto AmACzE apresenta um comportamento anômalo, com uma redução nos valores de $\Delta\mu$ em meios polares (de 0,27 a.u. no gás para 0,20 a.u. em água), sugerindo que a excitação eletrônica promove uma redistribuição de densidade quase isotrópica, em vez de direcional. Mesmo nos casos do MACzE e HACzE, onde há um aumento moderado de $\Delta\mu$ (chegando a 1,47 e 1,80 a.u. em água, respectivamente), a resposta permanece tímida, com o β_{HRS} não ultrapassando a faixa de $5\text{--}20 \times 10^{-30}$ esu. A correlação aqui reforça que, sem uma variação expressiva de dipolo, a doação por ressonância, embora efetiva, não possui a direcionalidade necessária para competir com os fortes aceitadores na geração de não linearidade óptica.

A consistência dessas observações valida a aplicação do modelo de dois níveis (two-state model) para descrever a física desses sistemas. Segundo este modelo, a primeira hiperpolarizabilidade é regida pela relação:

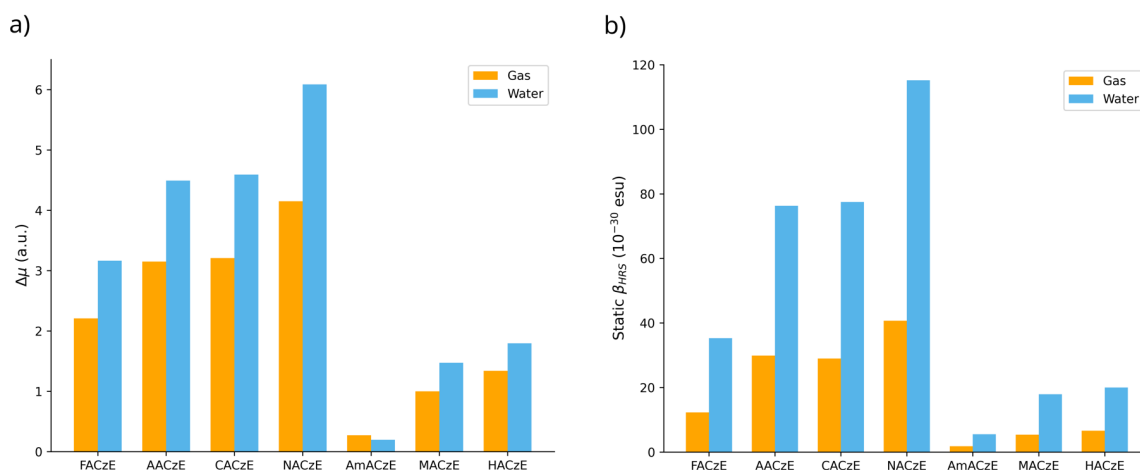


Figura 3.6: (a) Gráfico de barras comparando os valores estáticos de β_{HRS} na fase gasosa e na água. (b) Gráfico comparando a variação no momento de dipolo ($\Delta\mu = \mu_{exc} - \mu_{gs}$) entre a fase gasosa e a água para os sete cromóforos.

$$\beta \propto \frac{\Delta\mu \cdot f_{gm}}{E_{gm}^3},$$

onde E_{gm} representa a energia de transição e f_{gm} a força do oscilador. Desta equação, depreende-se que, embora a intensidade da absorção (f_{gm}) e a posição da banda (E_{gm}) sejam relevantes, a variação do momento de dipolo ($\Delta\mu$) emerge como o parâmetro dominante. É este termo que, sob a influência da polarização induzida pelo solvente, dita a magnitude final da resposta não linear nos derivados de azo-carbazol, confirmando que o design molecular focado na maximização do $\Delta\mu$ é a estratégia mais eficaz para aprimorar estes materiais.

3.5 Conclusões

O presente trabalho realizou um estudo sistemático teórico de uma série de sete corantes derivados de azo-carbazol, empregando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e sua extensão dependente do tempo (TD-DFT) em conjunto com o Modelo Contínuo Polarizável (PCM). O objetivo central foi elucidar como a natureza eletrônica dos substituintes na posição para e a polaridade do meio solvente modulam as propriedades geométricas, eletrônicas e de óptica não linear (NLO) destes cromóforos.

A análise estrutural revelou que o esqueleto molecular azo-carbazol é globalmente rígido, apresentando variações geométricas discretas frente à solvatação. No entanto, a análise da Alternância de Comprimento de Ligação (BLA) permitiu identificar comportamentos distintos: substituintes doadores (como no AmACzE) tendem a aumentar a BLA e reduzir a deslocalização π global, resultando em uma menor eficiência push-pull. Por outro lado, substituintes aceptores fortes induzem uma maior polarização intramolecular,

culminando em uma maior anisotropia estrutural, consistente com respostas NLO mais robustas.

Em relação às propriedades ópticas lineares, observou-se que a natureza do substituinte governa a posição espectral das transições. Os compostos com grupos aceitadores (NACzE, CACzE, AACzE) apresentaram os maiores comprimentos de onda de absorção máxima, enquanto os doadores exibiram transições deslocadas para o azul. O efeito do solvente mostrou-se sistemático para toda a série: o aumento da polaridade do meio promoveu deslocamentos batocrômicos (red-shift) significativos, variando de +32 a +45 nm em relação à fase gasosa, acompanhados de um efeito hiperacrômico (aumento da intensidade) nas forças do oscilador.

Quanto à óptica não linear, os resultados de primeira hiperpolarizabilidade (β_{HRS}) confirmaram uma hierarquia clara ditada pelo substituinte: $NACzE > AACzE \approx CACzE > FACzE > HACzE > MACzE > AmACzE$. O derivado NACzE destacou-se como o cromóforo mais eficiente, atingindo valores de β_{HRS} superiores a 115×10^{-30} esu em água. A solvatação atuou como um amplificador da resposta não linear, com incrementos relativos que chegaram a superar 200% nos derivados doadores, embora os valores absolutos destes permaneçam inferiores aos dos aceitadores. A análise da Razão de Despolarização (DR) corroborou esses dados, mostrando que os aceitadores possuem uma resposta altamente anisotrópica (unidirecional), enquanto os doadores, especialmente o AmACzE, aproximam-se de um regime isotrópico.

Por fim, estabeleceu-se uma correlação direta entre a variação do momento de dipolo ($\Delta\mu$) e a hiperpolarizabilidade. Observou-se que a excitação eletrônica em solventes polares aumenta drasticamente o $\Delta\mu$ nos derivados aceitadores (como no NACzE, onde $\Delta\mu$ chega a 6,09 a.u. em água), impulsionando a eficiência da transferência de carga intramolecular. Em contraste, nos derivados doadores, essa variação é pequena ou até negativa, limitando a resposta NLO. Esses resultados validam a aplicação do modelo de dois níveis (two-state model) para estes sistemas, confirmando que a maximização da variação do dipolo entre os estados fundamental e excitado é o parâmetro crítico para o design racional de novos materiais azo-carbazol com alta eficiência fotônica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BERTRAM, R. P. et al. Electro-optic properties of photoaddressable polymers. In: **Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference**. Optica Publishing Group, 2003. p. CMT1. Disponível em: <<https://opg.optica.org/abstract.cfm?URI=CLEO-2003-CMT1>>. Citado na página 15.
- [2] BRADSHAW, D. S.; FORBES, K. A.; ANDREWS, D. L. Off-resonance control and all-optical switching: Expanded dimensions in nonlinear optics. **Applied Sciences**, v. 9, n. 20, 2019. ISSN 2076-3417. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2076-3417/9/20/4252>>. Citado na página 15.
- [3] GAO, H. et al. Recent advances in optical dynamic meta-holography. **Opto-Electronic Advances**, v. 4, n. 11, p. 210030, 2021. ISSN 2096-4579. Disponível em: <<https://www.oejournal.org/oea/en/article/doi/10.29026/oea.2021.210030>>. Citado na página 15.
- [4] HUANG, X. et al. The synthesis and nonlinear optical property of carbazole-azo binary compounds. **Synthetic Metals**, v. 140, n. 1, p. 79–86, 2004. ISSN 0379-6779. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677903001851>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- [5] KINASHI, K. et al. Molecular design of azo-carbazole monolithic dyes for updatable full-color holograms. **NPG Asia Materials**, v. 8, n. 9, p. e311–e311, Sep 2016. ISSN 1884-4057. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/am.2016.136>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 38.
- [6] KINASHI, K. et al. Material design of azo-carbazole copolymers for preservation stability with rewritable holographic stereograms. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 220, n. 2, p. 1800456, 2019. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/macp.201800456>>. Citado na página 15.
- [7] TSUTSUMI, N. et al. Updatable holographic diffraction of monolithic carbazole-azobenzene compound in poly(methyl methacrylate) matrix. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society, v. 119, n. 32, p. 18567–18572, Aug 2015. ISSN 1932-7447. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04869>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- [8] NIZIOL, J.; GONDEK, E.; PLUCIŃSKI, K. J. Azo-carbazole dye chromophore as promising materials for diffraction grating recording. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 21, n. 10, p. 1042–1045, Oct 2010. ISSN 1573-482X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10854-009-0039-5>>. Citado na página 15.

- [9] TSUTSUMI, N. et al. Updatable holographic diffraction of monolithic carbazole-azobenzene compound in poly(methyl methacrylate) matrix. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 32, p. 18567–18572, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04869>>. Citado na página 16.
- [10] CLAYS, K.; PERSOONS, A. Hyper-rayleigh scattering in solution. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 66, p. 2980–2983, Jun 1991. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.66.2980>>. Citado na página 16.
- [11] KAATZ, P.; SHELTON, D. P. Polarized hyper-rayleigh light scattering measurements of nonlinear optical chromophores. **The Journal of Chemical Physics**, v. 105, n. 10, p. 3918–3929, 09 1996. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.472264>>. Citado na página 16.
- [12] HUYSKENS, F. L.; HUYSKENS, P. L.; PERSOONS, A. P. Solvent dependence of the first hyperpolarizability of p-nitroanilines: Differences between nonspecific dipole–dipole interactions and solute–solvent h-bonds. **The Journal of Chemical Physics**, v. 108, n. 19, p. 8161–8171, 05 1998. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.476171>>. Citado na página 16.
- [13] SHALIN, N. I. et al. Solvent effect on static and dynamic first hyperpolarizability of azochromophore with tricyanopyrrole acceptor moiety. **Journal of Molecular Liquids**, v. 330, p. 115665, 2021. ISSN 0167-7322. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732221003901>>. Citado na página 16.
- [14] COHEN-TANNOUJDI, C.; DIU, B.; LALOË, F. **Quantum Mechanics, Volume 1: Basic Concepts, Tools, and Applications**. Wiley, 2019. ISBN 9783527345533. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=tVI_EAAQBAJ>. Citado na página 17.
- [15] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19273892002>>. Citado na página 18.
- [16] JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. Wiley, 2007. ISBN 9780470058046. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=RDIG48UcZfYC>>. Citado na página 18.
- [17] S, D. R. H. F. R. The calculation of atomic structures. **Reports on Progress in Physics**, v. 11, n. 1, p. 113, jan 1947. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/11/1/305>>. Citado na página 19.
- [18] DARWIN, C. G. Douglas rayner hartree, 1897-1958. **Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society**, v. 4, p. 102–116, 1958. Disponível em: <<https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsbm.1958.0010>>. Citado na página 19.
- [19] FOCK, V. Zur theorie des wasserstoffatoms. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 98, n. 3-4, p. 145–154, 1935. Citado na página 19.
- [20] SAKURAI, J.; NAPOLITANO, J. **Modern Quantum Mechanics**. Cambridge University Press, 2017. ISBN 9781108422413. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=010yDwAAQBAJ>>. Citado na página 19.

- [21] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>. Citado na página 28.
- [22] LEVINE, I. **Quantum Chemistry**. Pearson, 2014. (Pearson advanced chemistry series). ISBN 9780321890603. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=ht6jMQEACAAJ>>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 30.
- [23] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado na página 29.
- [24] PARR, R.; WEITAO, Y. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. Oxford University Press, 1994. (International Series of Monographs on Chemistry). ISBN 9780195357738. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=mGOpScSIwU4C>>. Citado na página 31.
- [25] SAHNI, V.; BOHNEN, K. P.; HARBOLA, M. K. Analysis of the local-density approximation of density-functional theory. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 37, p. 1895–1907, Mar 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.37.1895>>. Citado na página 32.
- [26] PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 33, p. 8800–8802, Jun 1986. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.8800>>. Citado na página 32.
- [27] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 38, p. 3098–3100, Sep 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098>>. Citado na página 32.
- [28] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 37, p. 785–789, Jan 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>>. Citado na página 32.
- [29] VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.1139/p80-159>>. Citado na página 32.
- [30] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 04 1993. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.464913>>. Citado na página 32.
- [31] YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the coulomb-attenuating method (cam-b3lyp). **Chemical Physics Letters**, v. 393, p. 51–57, 2004. Disponível em: <<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:97399746>>. Citado na página 32.

- [32] CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 6615–6620, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B810189B>>. Citado na página 33.
- [33] JACKSON, J. **Classical Electrodynamics**. Wiley, 2021. ISBN 9781119770787. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=ZX5zEAAAQBAJ>>. Citado na página 33.
- [34] PRASAD, P.; WILLIAMS, D. **Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers**. Wiley, 1991. ISBN 9780471515623. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=oitRAAAAMAAJ>>. Citado na página 34.
- [35] FRANKEN, P. A. et al. Generation of optical harmonics. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 7, p. 118–119, Aug 1961. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.7.118>>. Citado na página 36.
- [36] TERHUNE, R. W.; MAKER, P. D.; SAVAGE, C. M. Optical harmonic generation in calcite. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 8, p. 404–406, May 1962. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.8.404>>. Citado na página 36.
- [37] PÖCKELS, F. Ueber den einfluss des elektrostatischen feldes auf das optische verhalten piezoelektrischer krystalle. mit 14 textfiguren. **Abhandlungen der Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**, v. 39, p. 1–204, 1894. Disponível em: <<http://eudml.org/doc/135539>>. Citado na página 36.
- [38] VERBIEST, T.; CLAYS, K.; RODRIGUEZ, V. **Second-order Nonlinear Optical Characterization Techniques: An Introduction**. 1st. ed. CRC Press, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1201/9781420070736>>. Citado na página 36.
- [39] RODRIGUEZ, V. et al. Local structure in ionic liquids investigated by hyper-rayleigh scattering. **The Journal of Physical Chemistry B**, American Chemical Society, v. 114, n. 46, p. 15057–15065, Nov 2010. ISSN 1520-6106. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp107165k>>. Citado na página 36.
- [40] HENDRICKX, E.; CLAYS, K.; PERSOONS, A. Hyper-rayleigh scattering in isotropic solution. **Accounts of Chemical Research**, American Chemical Society, v. 31, n. 10, p. 675–683, Oct 1998. ISSN 0001-4842. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ar960233o>>. Citado na página 36.
- [41] CASTET, F. et al. Reference molecules for nonlinear optics: A joint experimental and theoretical investigation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 2, p. 024506, 01 2012. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3675848>>. Citado na página 37.
- [42] COLLIN, G.; HÖKE, H.; TALBIERSKY, J. Carbazole. In: _____. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. John Wiley and Sons, Ltd, 2006. ISBN 9783527306732. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/14356007.a05_059.pub2>. Citado na página 38.

- [43] BRANDÃO, I. et al. Confirming the relationship between first hyperpolarizability and the bond length alternation coordinate for merocyanine dyes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 146, n. 22, p. 224505, 06 2017. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4985672>>. Citado na página 44.
- [44] GESTER, R. et al. Assessing the dipolar-octupolar nlo behavior of substituted thiosemicarbazone assemblies. **Chemical Physics Letters**, v. 831, p. 140807, 2023. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261423005122>>. Citado na página 49.
- [45] DAMASCENO, M. V. et al. Modulation of the nlo properties of p-coumaric acid by the solvent effects and proton dissociation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 394, p. 123587, 2024. ISSN 0167-7322. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732223023930>>. Citado na página 49.