

Cálculo das propriedades elétricas da Urea e Thiourea, incluindo efeitos de ambiente cristalino

Leonardo de Oliveira Borges¹(IC)*, Clodoaldo Valverde²(PQ).

¹Graduando em Engenharia Agrícola (PBIC/UEG) – Campus CCET Anápolis – (leosundher@gmail.com), ²Docente – Universidade Estadual de Goiás – CCET Anápolis/Goiás.

O objetivo deste projeto é utilizar um método supramolecular e um processo iterativo para simular o efeito de polarização do meio sobre as propriedades elétricas de alguns cristais de moléculas orgânicas. Estudamos a molécula da Thiourea, além de usar um modelo dímero para investigar como a incorporação deste efeito de polarização do meio altera o efeito das interações intermoleculares nas propriedades elétricas. No desenvolvimento do trabalho foram utilizados vários programas computacionais para realizar o cálculo da molécula de thiourea utilizando as funcionais: B3LYP; CAM-B3LYP; M062X; WB97 e MP2, com o conjunto de funções base: 3-21G; 6-31G; 6-311+G(d) e 6-311++G(d,p). O principal resultado do trabalho foi melhor compreender a estrutura eletrônica de moléculas, e a obtenção de resultados teóricos, especialmente no que se refere à propriedades elétricas destes sistemas.

Palavras-chave: NLO. Compostos Orgânicos. Efeito de Polarização.

Introdução

Os compostos orgânicos possuem vantagem sobre os materiais inorgânicos, nos compostos orgânicos as propriedades ópticas não-lineares (NLO) podem ser manipuladas, mudando os substituintes e os grupos funcionais nos reagentes de partida. Estes compostos orgânicos são caracterizados por possuir um conjunto de limites simples e duplos entre átomos sucessivos, onde os elétrons nas camadas exteriores estão no orbital molecular do tipo π . O interesse na investigação de compostos orgânicos que exibem propriedades NLO vem crescendo nos últimos anos motivados pela sua importância tecnológica para aplicações em dispositivos fotônicos. Na presença de campos elétricos de alta intensidade, a resposta NLO de compostos orgânicos está relacionada com a deslocalização do elétron. A polarização não ressonante do elétron pode ter um tempo de resposta ultra-curto, uma característica que é decisiva para aplicações em dispositivos fotônicos. Os cristais orgânicos são igualmente importantes para aplicações na óptica moderna e na engenharia de cristal como uma poderosa ferramenta para melhorar as

propriedades do cristal NLO. Polarizabilidades e hiperpolarizabilidades caracterizam o grau de distorção da nuvem eletrônica molecular resultante da aplicação de um campo elétrico externo. A determinação de tais propriedades é essencial, dentre outras, para uma compreensão mais aprofundada das forças de dispersão e indução intermoleculares de longo alcance.

Uma classe de moléculas orgânicas que contém pontes conjugadas associadas a um grupo Doador-Aceptor, e que apresentam potencial óptico não-linear de segunda e terceira ordem são as azo-enaminonas. Na Figura 1, apresentamos a cela unitária da Urea e Thiourea.

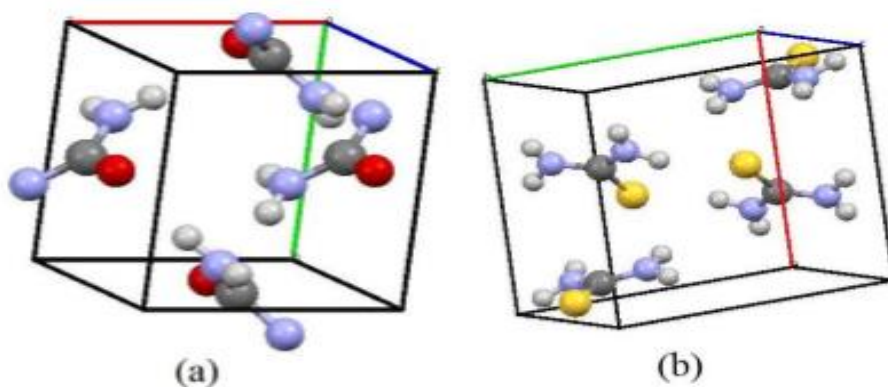


Figura 1 – Cella unitária da (a) Urea e (b) Thiourea.

O principal objetivo deste projeto é utilizar o método supramolecular e um processo iterativo para simular o efeito de polarização do meio sobre as propriedades elétricas de alguns cristais de moléculas orgânicas. Desta forma, a obtenção do momento de dipolo, polarizabilidade linear, primeira e segunda hiperpolarizabilidades da unidade assimétrica constituinte do cristal serão obtidas subrotineadas por um domínio de polarização devido às demais moléculas tratadas como cargas pontuais. Este procedimento de polarização é baseado no fato de que as interações intermoleculares dominantes são de natureza eletrostática e leva em conta os efeitos eletrostáticos de longo alcance. Uma abordagem iterativa semelhante tem sido aplicada com sucesso para o estudo da polarização do meio nos estudos das propriedades de óptica não-linear de cristais. Neste trabalho iremos estudar a molécula de Urea e Thiourea. Além disso, usando um modelo dímero, nós

investigaremos como a incorporação deste efeito de polarização do meio modifica o efeito das interações intermoleculares nas propriedades elétricas.

Material e Métodos

O procedimento para se incluir o efeito de polarização do meio sobre as propriedades da unidade assimétrica do cristal de Thiourea, é descrito pelo seguinte pseudocódigo:

- I. Realizar cálculo de cargas atômicas (CHELPG) para a unidade assimétrica isolada;
- II. Na posição de cada correspondente átomo nas celas geradas, substituir o átomo pela sua carga, calculada no item (i);
- III. Calcular as propriedades elétricas estáticas (momento de dipolo, polarizabilidade linear e primeira e segunda hiperpolarizabilidade), bem como as novas cargas da unidade assimétrica;
- IV. Voltar ao item (ii) e repetir todo o procedimento até que haja a convergência nas propriedades;
- V. Após esta etapa, já com o efeito de polarização do meio simulado, estudar as propriedades do dímero (caso seja) e calcular as propriedades dinâmicas;
- VI. Será construída uma rotina de Fortran para efetuar as etapas anteriores;
- VII. Todos os cálculos serão realizados usando o programa Gaussian 09;
- VIII. As propriedades elétricas serão calculadas usando o método analítico CPHF (coupledHartree-Fock) e o método numérico de Campo Finito;

Resultados e Discussão

No desenvolver deste projeto foi estabelecido o cálculo da molécula de thiourea utilizando os funcionais: B3LYP; CAM-B3LYP; M062X; WB97 e MP2, com o conjunto de funções base: 3-21G; 6-31G; 6-311+G(d) e 6-311++G(d,p). Este cálculo foi realizado utilizando o programa computacional Gaussian 09, a partir deste foi possível obter os valores e representar as imagens das orbitais HOMO (Figura 1) e LUMO (Figura 2) assim como o valor do BAND-GAP através do software Chemcraft. Os resultados destes cálculos estão representados abaixo em (eV) e em suas respectivas tabelas:

HOMO				
	3-21G	6-31G	6-311+G(d)	6-311++G(d,p)
B3LYP	-5.24	-5.44	-5.82	-
CAM-B3LYP	-6.80	-7.00	-7.36	-
WB97	-8.15	-8.38	-8.65	-
M062X	-6.72	-6.91	-7.24	-
MP2	-0.30	-0.31	-0.32	-0.32

Tabela 1 Valor Homo calculado para cada base

LUMO				
	3-21G	6-31G	6-311+G(d)	6-311++G(d,p)
B3LYP	0.49	0.08	-0.65	-
CAM-B3LYP	1.93	1.49	0.20	-
WB97	3.07	2.64	1.41	-
M062X	1.59	1.20	-0.19	-
MP2	0.16	0.14	0.04	0.02

Tabela 21 Valor Lumo calculado para cada base

BAND-GAP				
	3-21G	6-31G	6-311+G(d)	6-311++G(d,p)
B3LYP	5.73	5.52	5.16	-
CAM-B3LYP	8.73	8.49	7.56	-
WB97	11.22	11.02	10.07	-
M062X	8.32	8.12	7.04	-
MP2	12.82	12.54	10.23	9.66

Tabela 31 Valor Band-Gap calculado para cada base

Observou-se que MP2/6-311++G(d,p) apresenta um resultado mais preciso, por se tratar de um método de perturbação acompanhado de uma função de base mais precisa. Comparando os resultados obtidos no band-gap de MP2/6-311++G(d,p) com: B3LYP/6-311+G(d) encontramos uma diferença de 87,21%; CAM-B3LYP/6-311+G(d) uma diferença de 27,78%; WB97/6-311+G(d) uma

diferença de -4,07% M062X/6-311+G(d) uma diferença de 37,21%; MP2/6-311+G(d) uma diferença de -5,57%; B3LYP/6-31G uma diferença de 75%; CAM-B3LYP/6-31G uma diferença de 13,78%; WB97/6-31G uma diferença de -12,34%; M062X/6-31G uma diferença de 18,96%; MP2/6-31G uma diferença de -22,96%; B3LYP/3-21G uma diferença de 68,58%; CAM-B3LYP/3-21G uma diferença de 10,65%; WB97/3-21G uma diferença de -13,90%; M062X/3-21G uma diferença de 16,10% e MP2/3-21G uma diferença de -24,64%.

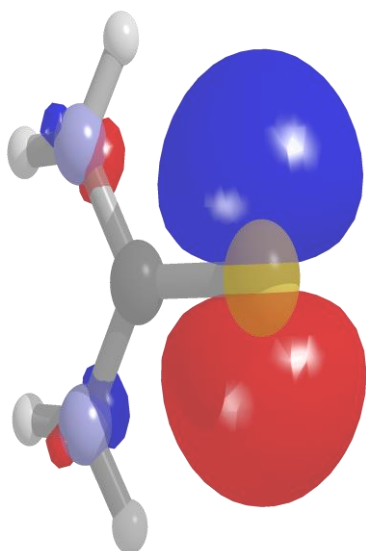


Figura 1 Orbital Homo MP2/6-311++G(d,p)

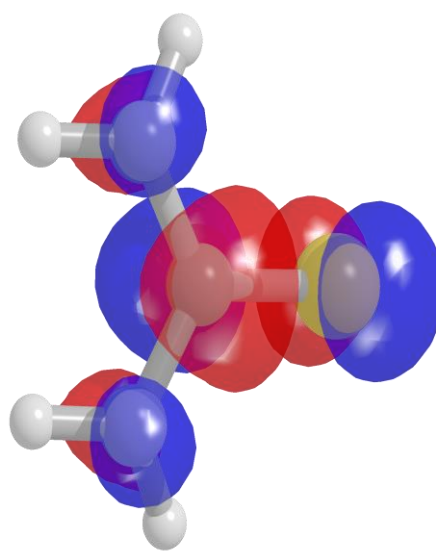


Figura 2 Orbital Lumo MP2/6-311++G(d,p)

Considerações Finais

Com estes resultados foi possível constatar que usar o nível de teoria MP2 foi uma escolha mais eficiente para o cálculo.

Agradecimentos

Ao fornecimento do programa de iniciação científica da UEG, pela bolsa PBIC/UEG, à UEG por fornecer a estrutura para pesquisa, à Gabriela Rodrigues Vaz e à Amanda Prager dos Santos pela ajuda na realização do projeto.

Referências

- Chmla, D. S.; J. Zyss Nonlinear, **Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Academic Press**, (1987), Vols. 1-2.;
- Bosshard, Ch.; Suter, K.; Prêtre, Ph.; Hulliger, J.; Flörsheimer, M.; Kaatz, P.; Gunter, P.; **Organic Nonlinear Optical Materials, Gordon and Breach: Basel**, (1995).
- Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J.; **Chem. Rev.** **94**, **195** (1994);
- Verbiest, S.; Houbrechts, M.; Kauranen, K.; Clays, A.; Persoons, J.; **Mater. Chem.** **11**, **2175** (1997).
- T. L. Fonseca, J. R. Sabino, M. A. Castro and H. C. Georg, **J. Chem. Phys.** **133**, **144103** (2010).
- R.F.N. Rodrigues, C. Valverde, B. Baseia e H.C.B. de Oliveira, **Rev. Proc. Químicos**, **9**, **213** (2015)
- O. L. Santos, T. L. Fonseca, J. R. Sabino, H. C. Georg, and M. A. Castro, **J. Phys. Chem. B**, **146**, **234503** (2015).