



Estudo teórico das propriedades ópticas não-lineares 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxyde, incluindo efeitos de polarização do ambiente.

Gabriela Rodrigues Vaz¹ (IC) *, Clodoaldo Valverde¹(PQ). gvazfisica@gmail.com

¹Universidade Estadual de Goiás – Campus Anápolis de Ciência Exatas e Tecnológicas, Henrique Santillo/Curso de Licenciatura em Física - CCET

Neste trabalho determinamos as propriedades ópticas não lineares do cristal 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxyde compreendendo sua linearidade e não linearidade dentro comportamento óptico nos casos dinâmicos e estáticos. Para isso utilizamos uma nova abordagem chamada de Supermolécula, na qual é empregada em uma combinação com um sistema eletrostático iterativo, considerando cada átomo do sistema como uma carga pontual, para assim possibilitar o cálculo das interações presentes em cada um. Resultando então nos valores computacionais das suas polarizabilidades e hiperpolarizabilidades, podendo assim confirmar tal cristal como bom candidatos a dispositivos fotônicos, como interruptores óptico, moduladores e derivados de pirazolina.

Palavras-chave: Fotônica. Supermolécula. Interação

Introdução

Nos últimos anos o estudo teórico e experimental tem sido direcionado visando a obtenção de novas moléculas com as características desejadas para aplicação em tecnologia fotônica[1–7]. A fotônica é responsável pelo desenvolvimento da telecomunicação, metrologia, espectroscopia, processamento de informações, entre outros campos, sendo assim uma ciência hoje indispensável.

Devido ao recente desenvolvimento da fotônica e a descoberta da modelagem molecular, houve um crescente interesse em materiais que exibem propriedades ópticas não lineares. Nesse contexto, moléculas orgânicas tem sido desígnio de uma grande parte das pesquisas, em virtude de sua facilidade na manipulação das suas estruturas e como resultado a obtenção de estruturas com boas propriedades Ópticas não Lineares

Na presença de campos elétricos elevados, as intensas respostas não-lineares de compostos orgânicos estão relacionadas à localização dos

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis



Universidade
Estadual de Goiás

elétrons- π . A polarização não ressonante dos elétrons- π pode apresentar tempos de respostas ultracurtos; uma característica importante para aplicações em dispositivos de chaveamento totalmente óptico. [4-6]

A polarização e hiperpolarização da molécula caracterizam o grau de distorção da nuvem eletrônica, 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. [8-10]

A molécula orgânica contém pontes conjugadas associadas ao grupo doador- receptor que representa o potencial óptico não-linear de segunda e terceira ordem. Na Figura 1, apresentamos a molécula 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxyde.

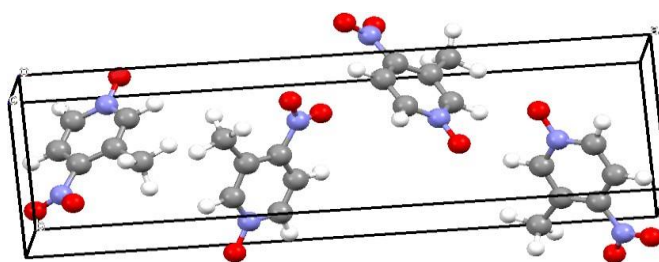


Figura 1: Molécula 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxyde [2]

Temos como objetivo neste trabalho utilizar um método da supermolécula em um processo iterativo para simular o efeito de polarização do meio sobre as propriedades elétricas de alguns cristais, obtendo o momento de dipolo, polarizabilidade linear, primeira e segunda hiperpolarizabilidade da unidade assimétrica do cristal.

A polarização é baseada no fato de que as interações intermoleculares dominantes são de natureza eletrostática e leva em conta os efeitos eletrostáticos de longo alcance. Neste trabalho iremos estudar a molécula 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxyde, 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 iniciar o efeito de polarização do meio sobre as propriedades da unidade assimétrica do cristal 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide é descrito por um pseudocódigo, sendo ele:

- 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 (coupled- Hartree-Fock) e o método numérico de Campo Finito;
- IX.

Resultados e Discussão

Para o cálculo das propriedades ópticas não lineares da molécula utilizamos a abordagem da Supermolécula (SM), [10-13] tal método consiste

em simular a polarização do ambiente cristalino em uma molécula isolada. Esta abordagem consiste na construção de um bulk (representado na figura 2) formado por um conjunto de células unitárias disposto em uma configuração 5x5x5, cada célula unitária possui 4 moléculas, cada molécula com 17 átomos, criando assim um bulk com 8.500 átomos.

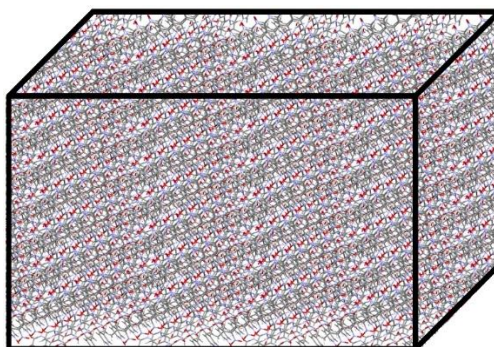


Figura 2: Representação do bulk molecular

O processo SM é realizado em vários passos: determinamos a carga atômica parcial dos átomos da molécula isolada, via um fit ChelpG, através do método MP2 usando a função base $6-311+G(d,p)$, em seguida cada átomo é substituído pela sua carga atômica parcial obtida no fit ChelpG calculando assim as propriedades elétricas estáticas, momento de dipolo, polarizabilidade linear (α), primeira e segunda hiperpolarização (β) e (γ). Em seguida determina-se novamente as cargas atômicas parciais dos átomos da molécula isolada e após substitui as cargas atômicas parciais substituindo em cada átomo do bulk, repetindo assim tal processo até alcançar a convergência do momento de dipolo. [14-15]

Para melhor compreender as propriedades elétricas do composto foi apresentado na tabela seguir os valores do momento de dipolo linear Tabela 1. Podemos a partir desta ver que o momento de dipolo para a molécula isolada converge para 0.85, enquanto para a molécula envolvida, seus resultados convergem para 1.55, mostrando um aumento percentual de 82.35%.



Molécula Isolada	μ_x	μ_y	μ_z	$\langle \mu \rangle$
	0.76	0.15	-0.34	0.84
Molécula Envolvida	μ_x	μ_y	μ_z	$\langle \mu \rangle$
	0.65	1.16	-0.76	1.53

Tabela 2: Polarizabilidade linear média

Nota-se que a convergência do momento de dipolo linear é alcançada próximo a etapa 8 (Figura 3).

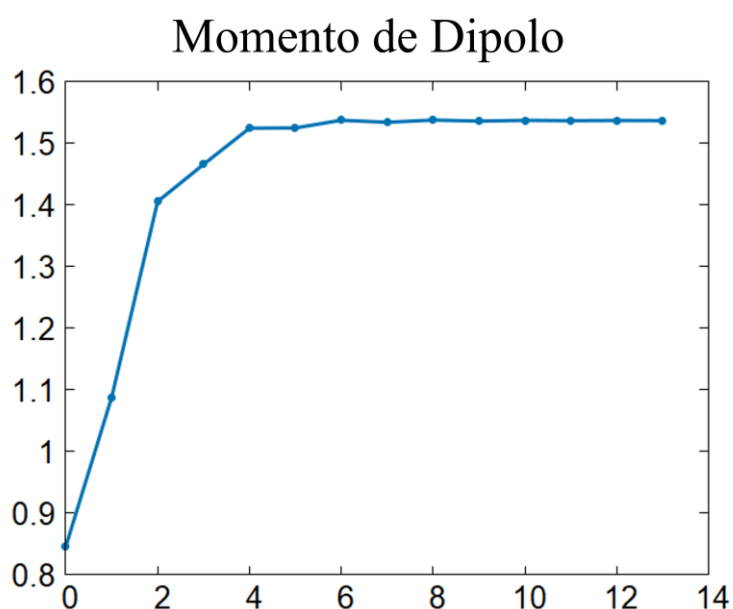


Figura 3: O gráfico a seguir representa os valores do momento de dipolo total da molécula, dividido em etapas

As tabelas a seguir representam os valores da polarizabilidade linear, primeira hiperpolarizabilidade linear e segunda hiperpolarizabilidade linear respectivamente, sendo representando os valores de cada componente e também seus valores médios, para a molécula isolada e envolvida.



Os valores dos cálculos para a polarizabilidade linear média podem ser observados na Tabela 2, onde foi apresentado os resultados por componentes e o seu valor médio. Assim, para a molécula isolada temos um valor próximo a 14.21 enquanto para a envolvida obtivemos 15.72, um decréscimo consideravelmente pequeno, sendo aproximadamente 1%.

Molécula Isolada	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle \alpha \rangle$
Resultados em (esu)	14.21	-4.96	20.10	-2.25	-4.43	13.32	15.88

Molécula Envolvida	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle \alpha \rangle$
Resultados em (esu)	14.10	-4.85	19.74.2	-2.26	-4.26	13.31	15.72

Tabela 2: Polarizabilidade linear média

Os valores da primeira hiperpolarizabilidade linear e a segunda hiperpolarizabilidade linear podem ser observados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente.

Para a Primeira hiperpolarizabilidade linear houve um acréscimo de 8% em comparação a molécula isolada, tal acréscimo é consideravelmente pequeno.

Quando comparamos os resultando para a Segunda Hiperpolarizabilidade Linear, notamos um acréscimo de 15.6% para a molécula envolvida. Sendo a menor diferença percentual em β_{yyy} , cujo valor é aproximadamente 7.37%



Molécula Isolada	β_{xxx}	β_{yyy}	β_{zzz}	β_{xxy}	β_{yyz}	β_{xxz}	$\langle \beta \rangle$
------------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	-------------------------

Resultados em (esu)	-1.13	9.91	0.02	2.33	-2.37	-0.84	14.87
---------------------	-------	------	------	------	-------	-------	-------

Molécula Envolvida	β_{xxx}	β_{yyy}	β_{zzz}	β_{xxy}	β_{yyz}	β_{xxz}	$\langle \beta \rangle$
--------------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	-------------------------

Resultados em (esu)	-1.26	10.64	0.09	2.59	-2.72	-0.76	16.07
---------------------	-------	-------	------	------	-------	-------	-------

Tabela 3: Primeira hiperpolarizabilidade linear

Molécula Isolada	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{yyzz}	γ_{xxzz}	$\langle \gamma \rangle$
------------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	--------------------------

Resultados em (esu)	6.06	21.23	5.59	6.56	2.35	2.08	10.97
---------------------	------	-------	------	------	------	------	-------

Molécula Envolvida	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{yyzz}	γ_{xxzz}	$\langle \gamma \rangle$
--------------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	--------------------------

Resultados em (esu)	6.69	25.81	5.96	7.59	2.69	2.18	12.68
---------------------	------	-------	------	------	------	------	-------

Tabela 4: Segunda hiperpolarizabilidade linear

Neste trabalho estudamos as propriedades ópticas não lineares do 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxyde, considerando para os cálculos tanto da molécula isolada quanto a molécula envolvida, assim determinamos os efeitos do meio de polarização sobre o comportamento das suas propriedades.

A partir dos resultados obtidos podemos notar que o meio de polarização interfere nas propriedades ópticas não lineares de um composto, tais observações ficam nítidas quando calcula-se as diferenças percentuais entre os resultados da molécula envolvida e molécula isolada.

Os resultados obtidos comportaram-se dentro do que é discutido e esperado na literatura, sendo assim satisfatórios para nosso caso.



Agradecimentos

Agradeço o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (PIBIC/CNPq), a Universidade Estadual de Goiás pelo apoio estrutural e ao meu orientador pela confiança e ajuda teórica.

Referências

- [1] S. Mukhopadhyay, C. Risko, S.R. Marder, J.-L. Brédas, Polymethine dyes for all- optical switching applications: a quantum-chemical characterization of counter-ion and aggregation effects on the third-order nonlinear optical response, Chem. Sci. 3 (2012) 3103. doi:10.1039/c2sc20861j.
- [2] Santos, O. L., et al. "Electric properties of the 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxyde (POM) molecules in solid phase: A theoretical study including environment polarization effect." Chemical Physics Letters 669 (2017): 176-180.
- [3] S. Karthiga, S. Kalainathan, F. Hamada, M. Yamada, Y. Kondo, Synthesis, growth and third-order nonlinear optical properties of quinolinium single crystal-PCLQI, RSC Adv. 6 (2016) 33159–33169. doi:10.1039/C6RA05055G.
- [4] S. Narayanan, S.P. Raghunathan, A.C. Poullose, S. Mathew, K. Sreekumar, C. Sudha Kartha, R. Joseph, Third-order nonlinear optical properties of 3,4-ethylenedioxythiophene copolymers with chalcogenadiazole acceptors, New J. Chem. 39 (2015) 2795–2806. doi:10.1039/C4NJ01899K.
- [5] J.C. Johnson, Z. Li, P.F. Ndione, K. Zhu, Third-order nonlinear optical properties of methylammonium lead halide perovskite films, J. Mater. Chem. C. 4 (2016) 4847– 4852. doi:10.1039/C6TC01436D.
- [6] D. Wang, Q. Guo, H. Gao, Z. Yang, Y. Xing, H. Cao, W. He, H. Wang, J. Gu, H. Hu, The application of double click to synthesize a third-order nonlinear polymer containing donor–acceptor chromophores, Polym. Chem. 7 (2016) 3714–3721. doi:10.1039/C6PY00106H.
- [7] Z. Sun, T. Chen, N. Cai, J. Chen, L. Li, Y. Wang, J. Luo, M. Hong, Synthesis,



- growth and characterization of a third-order nonlinear optical crystal based on the borate ester with sodium supporting its structural framework, *New J. Chem.* 35 (2011) 2804. doi:10.1039/c1nj20420c.
- [8] J. L. Bredas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, and B. M. Pierce, “Third-Order Nonlinear Optical Response in Organic Materials: Theoretical and Experimental Aspects,” *Chem. Rev.*, vol. 94, no. 1, pp. 243–278, Jan. 1994.
- [9] E. D. D’silva, G. K. Podagatlapalli, S. V. Rao, D. N. Rao, and S. M. Dharmaprakash, “New, High Efficiency Nonlinear Optical Chalcone Co-Crystal and Structure–Property Relationship,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 11, no. 12, pp. 5362–5369, Dec. 2011.
- [10] T. L. Fonseca, J. R. Sabino, M. A. Castro, and H. C. Georg, “A theoretical investigation of electric properties of L-arginine phosphate monohydrate including environment polarization effects,” *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 14, p. 144103, Oct. 2010.
- [11] L. R. Almeida, M. M. Anjos, G. C. Ribeiro, C. Valverde, D. F. S. Machado, G. R. Oliveira, H. B. Napolitano, and H. C. B. de Oliveira, “Synthesis, structural characterization and computational study of a novel amino chalcone: a potential nonlinear optical material,” *New J. Chem.*, vol. 41, no. 4, pp. 1744–1754, 2017.
- [12] W. F. Vaz, J. M. F. Custodio, R. G. Silveira, A. N. Castro, C. E. M. Campos, M. M. Anjos, G. R. Oliveira, C. Valverde, B. Baseia, and H. B. Napolitano, “Synthesis, characterization, and third-order nonlinear optical properties of a new neolignane analogue,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 82, pp. 79215–79227, 2016.
- [13] K. Senthil, S. Kalainathan, A. R. Kumar, and P. G. Aravindan, “Investigation of synthesis, crystal structure and third-order NLO properties of a new stilbazolium derivative crystal: a promising material for nonlinear optical devices,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 99, pp. 56112–56127, 2014.
- [14] J. Kongsted, A. Osted, K. V Mikkelsen, and O. Christiansen, “Second harmonic generation second hyperpolarizability of water calculated using the combined coupled cluster dielectric continuum or different molecular mechanics methods,” *J. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 8, pp. 3787–98, Feb. 2004.
- [15] D. A. Kleinman, “Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media,” *Phys. Rev.*, vol.



126, no. 6, pp. 1977–1979, Jun. 1962.

- [16] U. Gubler and C. Bosshard, “Optical third-harmonic generation of fused silica in gas atmosphere: Absolute value of the third-order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}$,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 16, pp. 10702–10710, Apr. 2000.