

Estudo computacional da primeira hiperpolarizabilidade de estilbeno-quinonas substituídas visando potencial aplicação tecnológica

Júlio P. C. Oliveira¹ (IC), Diego F. S. Paschoal^{1*} (PQ)

diegopaschoal01@gmail.com ou diegofspaschoal@macae.ufrj.br

¹Núcleo de Química Teórica e Computacional de Macaé, Polo Ajuda, Instituto Multidisciplinar de Química, Centro Multidisciplinar UFRJ-Macaé, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 27.971-525, Macaé, RJ, Brasil.

Palavras-Chave: *Fotônica, Primeira Hiperpolarizabilidade, Funções de Base, DFT.*

Introdução

Materiais moleculares que possuem propriedades ópticas não lineares (ONL) são amplamente estudados devido as suas vastas aplicações, como no desenvolvimento de laser e em tecnologias da informação¹. A primeira hiperpolarizabilidade (β) é a propriedade chave para o desenvolvimento destes materiais². Devido a dificuldade de obtenção experimental, cálculos computacionais são uma importante alternativa para o estudo de β^2 . Assim, o presente trabalho visa avaliar a primeira hiperpolarizabilidade (β) de um conjunto de estilbeno-quinonas substituídas visando potencial aplicação tecnológica.

Resultados e Discussão

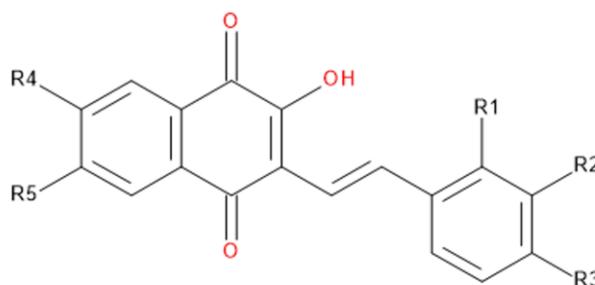
Foi selecionado a partir do trabalho de Demidoff e colaboradores³ um conjunto de estilbeno-quinonas substituídas (SQX, X=01-12) – Figura 1. Além disso a 4-amino-4'-nitroestilbeno (S_{ref}) que possui dado experimental para a primeira hiperpolarizabilidade foi utilizada como composto de referência³. A geometria das moléculas foram otimizadas e caracterizadas como ponto de mínimo na superfície de energia potencial no nível B3LYP/6-31G(d,p)/IEF-PCM(UFF). A primeira hiperpolarizabilidade foi calculada no nível CAM-B3LYP/NLO-V/IEF-PCM(UFF)⁴. Para incluir os efeitos do solvente a constante dielétrica do clorofórmio foi utilizada. Todos os cálculos foram realizados no programa GAUSSIAN 16 Rev. C.01⁵.

Para a molécula de referência, um valor de $\beta = 35 \times 10^{-30}$ esu foi encontrado, em ótimo acordo com o valor experimental de 40×10^{-30} esu⁶, validando o protocolo computacional utilizado. Os resultados obtidos para SQX (X = 01-12) mostram que os maiores valores de β são encontrados quando grupos doadores de elétrons estão presentes na porção estilbeno, com a molécula SQ04 apresentando o maior valor ($\beta = 65 \times 10^{-30}$ esu).

A partir desses resultados, 18 novas moléculas (Figura 2) foram propostas (SQ04NX, X=01-18) a partir da molécula SQ04, substituindo na porção quinona grupos receptores de elétrons. Os resultados calculados mostraram que um aumento

no valor de β foi obtido para todas as moléculas propostas, com o maior valor de β sendo de 144×10^{-30} esu, para a molécula SQ04N14.

Figura 1. Estilbeno-quinonas estudadas no presente trabalho.



SQX: R4=R5=H		
SQ01: R1=R2=R3=H	SQ05: R1=H, R2=OH, R3=OMe	SQ09: R1=NO ₂ , R2=R3=H
SQ02: R1=R2=H, R3=OMe	SQ06: R1=H, R2,R3=OCH ₃ O-	SQ10: R1=R3=H, R2= R3=NO ₂
SQ03: R1=R2=H, R3=OH	SQ07: R1=R2=OMe, R3=H	SQ11: R1=R2=H, R3=Cl
SQ04: R1=H, R2=OMe, R3=OH	SQ08: R1=R2=H, R3=NO ₂	SQ12: R1=R2=H, R3=CF ₃
SQ04NX: R1=H, R2=OMe, R3=OH		
SQ04N01: R4=CHO, R5=H	SQ04N07: R4=NO, R5=H	SQ04N13: R4=CHO, R5=CN
SQ04N02: R4=H, R5=CHO	SQ04N08: R4=H, R5=NO	SQ04N14: R4=CN, R5=CN
SQ04N03: R4=H, R4=CN	SQ04N09: R4=CF ₃ , R5=H	SQ04N15: R4=NO ₂ , R5=CN
SQ04N04: R4=CN, R5=H	SQ04N10: R4=H, R5=CF ₃	SQ04N16: R4=NO, R5=CN
SQ04N05: R4=NO ₂ , R5=H	SQ04N11: R4=Cl, R5=H	SQ04N17: R4=CF ₃ , R5=CN
SQ04N06: R4=H, R5=NO ₂	SQ04N12: R4=H, R5=Cl	SQ04N18: R4=Cl, R5=CN

Conclusões

O presente trabalho apresentou o estudo da primeira hiperpolarizabilidade de um conjunto de estilbeno-quinonas encontradas na literatura. Além disso, novas estilbeno-quinonas também foram propostas. Os resultados obtidos mostram que a molécula proposta SQ04N14 apresenta o maior valor calculado para a primeira hiperpolarizabilidade, 144×10^{-30} esu, sendo aproximadamente quatro vezes maior que o valor encontrado para a molécula de referência.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer as agências de fomento FAPERJ (E-26/210.070/2022 e E-26/201.336/2022 – BOLSA) e a Prefeitura Municipal de Macaé pelo apoio.

¹ Garmire, E. *Opt. Express* **2013**, *21*, 30532.

² Kanis, D. R. *et. al. Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195.

³ Demidoff, F. C. *et. al. Synthesis.* **2017**, 49.

⁴ Paschoal, D. *et. al. J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 2079.

⁵ Frisch, M. J. *et. al. GAUSSIAN 16 Rev. C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**. Wallingford CT, 2016.

⁶ Cheng, L. *et. al. J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10643.