

Cálculo da Segunda Hiperpolarizabilidade da L-arginina Fosfatada Monohidratada Considerando o Efeito do Ambiente Cristalino

Rosemberg Fortes Nunes Rodrigues^{a,b} (PG), Clodoaldo Valverde^{a,b} (PQ), Basílio Baseia^c (PQ), Heibbe Cristhian Benedito de Oliveira^d (PQ)

^a *Campus Henrique Santillo, Universidade Estadual de Goiás, Rod. BR 153, km 98, 75.132-903 Anápolis, GO, Brasil.*

^b *Universidade Paulista (UNIP), Rod. BR 153, km 7, 74.845-090 Goiânia, GO, Brasil*

^c *Instituto de Física, Unversidade Federal de Goiás, 74.001-970 Goiânia, GO, Brasil.*

^d *Laboratório de Modelagem de Sistemas Complexos, Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70904-970 Brasília, Brasil.*

Keywords: L-arginina Fosfatada Monohidrata, Propriedades Elétricas, DFT

INTRODUÇÃO

Para uma classe de matérias com alta aplicabilidade em óptica moderna estão os materiais com características Óptica não Linear (ONL), no qual os cristais híbridos orgânicos-inorgânicos se mostraram excelentes candidatos para a sua confecção¹. Estes sistemas podem exibir elevado comportamento óptico não linear na região do visível e boa estabilidade térmica e mecânica, quando comparados com os cristais orgânicos. Um típico cristal orgânico-inorgânico ONL é a L-arginina fosfatada monohidratada ($C_6H_{14}N_4O_2H_3PO_4H_2O$), mais conhecida pela sigla (LAP)^{2,3}. A sua unidade cristalográfica assimétrica é composta por uma molécula orgânica quiral [L-arginina]⁺, uma molécula inorgânica [H_2PO_4]⁻, e uma molécula de água³.

A estrutura cristalina da LAP pode ser descrita como camadas alternadas de íons de fosfato, íons L-arginina e moléculas de água presas por ligações intermoleculares de hidrogênio de uma forma rígida não-centrossimétrica². A estrutura molecular da LAP é mostrada na figura 1:

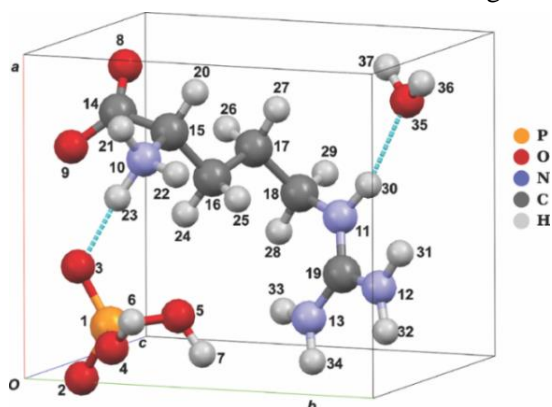


Figura 1. Estrutura molecular da unidade assimétrica da LAP⁴⁾

No estado sólido, a LAP se cristaliza no sistema monoclinico, que pertence ao grupo de simetria espacial $P2_1$, e os parâmetros da cela unitária são $a = 7,319 \text{ \AA}$, $b = 7,912 \text{ \AA}$, $c = 10,779 \text{ \AA}$, $\beta = 98,05^\circ$ (ângulo cristalográfico entre os eixos a e c)³. Observa-se ainda a existência de duas unidades assimétricas por cela unitária.

MÉTODOS

Nesse trabalho foi feita uma abordagem supramolecular através da qual é possível detectar os efeitos da polarização do meio sobre as propriedades elétricas da LAP. Nesse aspecto, as moléculas vizinhas são vistas como cargas pontuais. Esta aproximação se baseia no fato de que as interações entre moléculas são, predominantemente, de natureza eletrostática e leva em conta os efeitos eletrostáticos de longo alcance⁵.

A figura 2 mostra uma molécula de LAP envolvida por outras iguais. Nesse trabalho foi considerado um número próximo de 249 unidades assimétricas como cargas pontuais, constituindo um conjunto de celas unitárias $5 \times 5 \times 5$, e cada cela unitária contendo duas unidades assimétricas.

Os cálculos foram feitos nos nível DFT usando o conjunto de funções base $6-311+G(d)$, para os seguintes funcionais de densidade: B3LYP, B2PLYP, CAM-B3LYP. Será mostrada a evolução dos valores do momento de dipolo (μ), e segunda hiperpolarizabilidade (γ) com respeito ao número de interações consideradas, isso será feito tanto para a LAP isolada quanto envolvida por outras moléculas de LAP.

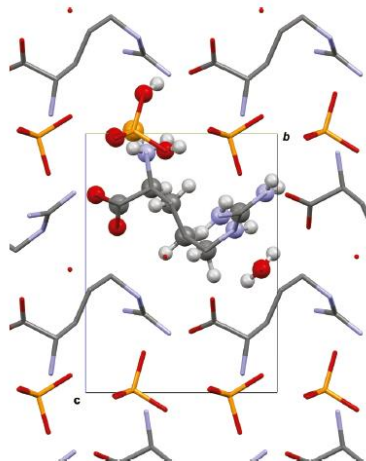


Figura 2. Projeção ao longo do eixo *a* do cristal mostrando a unidade assimétrica de LAP envolvida no campo de polarização das moléculas das unidades envolvidas tratadas como cargas pontuais⁴.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente o cálculo das propriedades elétricas do cristal de LAP foi efetuado por Fonseca et al.⁴, no nível MP2 utilizando o conjunto de funções base 6 – 311 + *G(d)*. Nesse trabalho as propriedades elétricas calculadas foram momento de dipolo, polarizabilidade linear e primeira hiperpolarizabilidade.

No presente trabalho, realizamos os cálculos das propriedades elétricas do cristal de LAP em nível DFT utilizando os funcionais, CAM-B3LYP, B3LYP e B2PLYP, e com o conjunto de funções base 6 – 311 + *G(d)*.

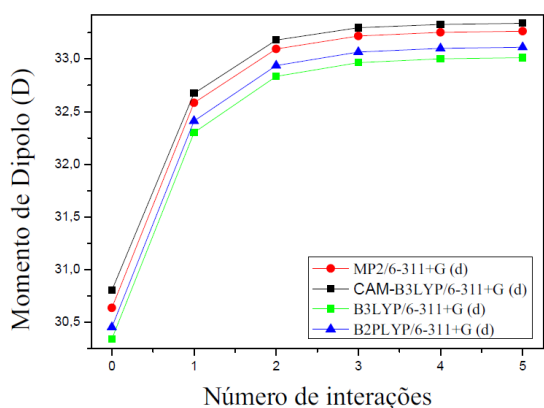


Figura 3. Evolução dos valores do momento de dipolo da LAP com os respectivos números de interação (conjunto cela unitária 5X5X5)

Ao comparar os valores do momento de dipolo elétricos da molécula envolvida no nível DFT, utilizando diferentes funcionais, com o valor invariável de 33,26 D (MP2), obtêm-se percentuais variados. Desse modo o CAM-B3LYP, nota-se uma diferença de 0,21%. Assim, seguindo o

mesmo raciocínio comparativo, verificam-se que, para B3LYP, tem-se 0,75% e por último, B2PLYP uma diferença de 0,45%.

Para o cálculo da segunda hiperpolarizabilidade utilizou-se o funcional CAM-B3LYP e B2PLYP, pois ambos representaram valores próximos ao MP2 no cálculo do momento de dipolo, com o objetivo de mostrar os valores de (γ), notando uma rápida convergência assim como para o momento de dipolo. A tabela 1 mostram os resultados das componentes e resultante para segunda hiperpolarizabilidade (γ) da LAP com os respectivos números de interação e uma visualização alternativa dessa convergência fica evidente através de gráficos da figura 3.

Números de Interações	0	1	2	3	4	5
γ_{xxxx}	25,9742	18,6526	18,1339	18,6489	18,6791	11,3572
γ_{yyyy}	29,5956	17,2746	16,9779	17,0162	17,0517	18,5819
γ_{zzzz}	20,6974	8,9297	7,9193	7,7154	7,6982	12,0634
γ_{xyxy}	9,0009	6,1145	5,9626	6,1143	6,1383	5,4935
γ_{xxzz}	6,6324	4,2476	4,1194	4,1369	4,1486	4,0791
γ_{yyzz}	-4,4380	-0,6578	-0,5929	-0,4655	-0,4758	2,6358
γ_{total}	25,0981	14,7497	14,2057	14,3276	14,3540	14,3681

Tabela 1. CAM-B3LYP/6-311+G(d) Resultados das componentes da segunda hiperpolarizabilidade e sua resultante (10^{-36} esu)

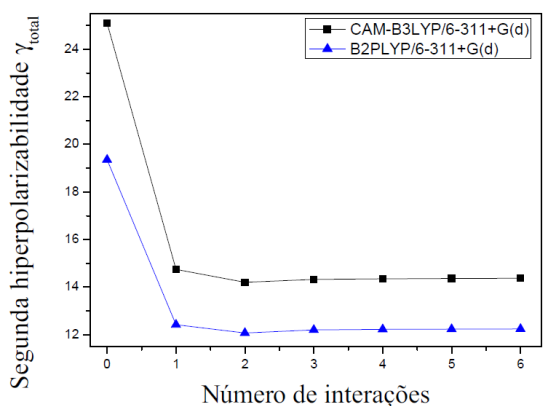


Figura 2. Evolução dos valores da segunda hiperpolarizabilidade da LAP com os respectivos números de interações (CAM-B3LYP e B2PLYP/6-311+G(d))

CONCLUSÕES

Dessa forma os resultados apresentados para (γ) serão de fundamental importância para o meio científico, pois o entendimento das propriedades ópticas dos materiais propicia a obtenção das maneiras de manipulação da luz. As investigações sobre essas propriedades e esse tipo material são vitais à aplicação da óptica moderna.



AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos pelo apoio dado por
FAPEG, CAPES, CNPQ and FINATEC.

¹ S. Manivannan, S. Dhanuskodi, K. Kirschbaum;
S. K. Tiwari, *Cryst. Growth Des.* 5, 1463, (2005).

² K. Aoki, K. Nagano, Y. Litaka, *Acta Crystallogr.,
Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 27, 11,
(1971).

³ E. Espinosa, C. Lecomte, E. Molins, S.
Veintemillas, A. Cousson, W. Paulus, *Acta
Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 52, 519, (1996).

⁴ T. L. Fonseca, J.R. Sabino, M. A. Castro, H. C.
Georg, *J. Chem. Phys.* 133, 144103, (2010).

⁵ M. B. Kanoun, E. Botek, B. Champagne, *Chem.
Phys. Lett.* 487, 256, (2010).