

PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE CLUSTERS DO BC₅

Marconi B. S. Costa* e Ana E. de A. Machado

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife – PE, Brasil

Recebido em 12/12/2015; aceito em 21/03/2016; publicado em 01/06/2016

NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF BC₅ CLUSTERS. The first (β) and second (γ) hyperpolarizabilities of BC₅ clusters were investigated through the PM6, PM3, and MNDO-*d* semiempirical Hamiltonians. The $\bar{I}4m2$, Imm2, P3m1, and $\bar{P}1$ phases that are pointed out in literature as likely candidates of the BC₅ superhard diamondlike real structure were investigated. In this way, the stability analysis of the BC₅ clusters was performed. Moreover, insights into the nonlinear mechanisms were obtained via Resonating Valence Bond (RVB) theory. The semiempirical methodology was evaluated in relation to the β and γ hyperpolarizabilities by considering fully characterized nonlinear organic molecules reported in the literature. The high values of the dynamic β and γ hyperpolarizabilities exhibited by the BC₅ phases demonstrate that these clusters present potential applications as nonlinear optical media.

Keywords: BC₅ superhard diamondlike; nonlinear optical properties; TDHF method; CPHF technique; semiempirical calculations.

INTRODUÇÃO

O BC₅ é um material caracterizado experimentalmente na literatura que possui excepcionais propriedades térmicas e mecânicas. Em adição, estudos teóricos indicam um caráter metálico e supercondutor.¹⁻⁵ Por ser superabrasivo e apresentar elevada dureza, existe a possibilidade deste material substituir o diamante em aplicações tecnológicas.^{6,7} Várias propriedades do BC₅ têm sido exploradas em investigações teóricas e experimentais, todavia, as propriedades ópticas não lineares (ONL) ainda não foram contempladas. A maioria dos estudos sobre esse material abordam a sua real estrutura cristalina, uma vez que o padrão de difração de raios-X do BC₅ não permite determiná-la devido aos valores similares dos números atômicos dos átomos de B e C. Alguns grupos teóricos sugerem que mais de uma fase reproduz satisfatoriamente o padrão de difração de raios-X e indicam quais as fases que são termodinamicamente mais estáveis.⁷ Até o presente momento não há unanimidade em relação à real estrutura do BC₅ (*bulk*). Esse sistema é descrito através de ligações multicentros visto que o B e o C formam ligações sp³ hibridizadas, porém o B possui deficiência de elétrons de valência e não forma quatro ligações. Assim, os elétrons são compartilhados entre unidades de B-C-B formando duas ligações de dois elétrons e três centros. Também, a deslocalização de elétrons nas ligações (planos) do B-C-B foi demonstrada através de cálculos de estrutura de banda.⁷

Em nossa investigação, consideramos modelos de *clusters* para quatro fases do BC₅, que são $\bar{I}4m2$ (C₁₃₂B₂₄H₉₆), Imm2 (C₁₁₇B₃₀H₉₆), P3m1 (C₁₅₂B₂₈H₁₂₀) e $\bar{P}1$ (C₁₂₆B₂₆H₈₈). O estudo de *clusters* tem sido alvo de pesquisa por grupos multidisciplinares devido à sua importância estratégica em aplicações tecnológicas.⁸ Investigamos as propriedades ópticas não lineares dos *clusters*, i.e., as hiperpolarizabilidades de primeira (β) e segunda ordem (γ) para a geração de segundo (SHG) e terceiro harmônicos (THG), respectivamente, através de métodos semiempíricos implementados no código computacional MOPAC2012 (*Molecular Orbital PACKage*).⁹ Os Hamiltonianos PM6 (*Parametric Method Number 6*),¹⁰ PM3 (*Parametric Method Number 3*)¹¹ e MNDO-*d* (*Modified Neglect of Diatomic Overlap* com orbitais *d*)¹² foram selecionados neste trabalho. Em adição, realizamos o cálculo dos coeficientes não lineares β e γ de promissoras moléculas

caracterizadas experimentalmente na literatura, de modo a contribuir para uma avaliação da metodologia.

Diversos fatores influenciam a magnitude das hiperpolarizabilidades β e γ , dos quais podemos destacar a dimensionalidade, a simetria e a ressonância.¹³ Assim, consideramos nesse estudo as fases do BC₅ que satisfatoriamente reproduzem o padrão de difração de raios-X e que são termodinamicamente estáveis, permitindo a indicação de quais *clusters* exibem os valores mais significativos de β e/ou γ . Através dos valores dos coeficientes β e γ é possível estimar o potencial uso de um material como meio óptico não linear. Novas classes de materiais que apresentam propriedades ONL são requeridas para o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes bem como para a implementação de tecnologias avançadas.¹⁴⁻¹⁶ O BC₅ abre uma nova perspectiva de aplicações em razão dos relevantes valores dos coeficientes β e γ obtidos nesta investigação.

PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

A otimização de geometrias dos *clusters* do BC₅ e o cálculo de magnitudes das hiperpolarizabilidades β e γ foram realizados usando os Hamiltonianos semiempíricos: PM6 (*Parametric Method Number 6*),¹⁰ PM3 (*Parametric Method Number 3*)¹¹ e MNDO-*d* (*Modified Neglect of Diatomic Overlap* com orbitais *d*)¹² implementados no MOPAC2012.⁹

A característica central dos métodos semiempíricos é que eles são parametrizados para a reprodução de dados experimentais ou de resultados *ab initio*.⁹ Uma de suas principais vantagens é a possibilidade de investigar sistemas com um número elevado de átomos sem exigir uma infraestrutura computacional robusta associada a obtenção de resultados satisfatórios.^{9,17} Isso é particularmente útil em nosso trabalho, uma vez que os modelos de *cluster* que usamos para representar o BC₅ possuem mais de 200 átomos. Para sistemas contendo os átomos de C, B e H, é demonstrado que o Hamiltoniano PM6 produz resultados mais realísticos.^{9,10} Para esses átomos, o erro médio do calor de formação, do comprimento de ligação, do momento de dipolo e do potencial de ionização para o PM6 é menor em comparação com os outros Hamiltonianos selecionados.^{9,10} Além das vantagens mencionadas acima, os métodos semiempíricos têm alcançado sucesso através de uma concordância satisfatória entre os valores teóricos e experimentais das hiperpolarizabilidades β e γ para várias classes de moléculas que apresentam propriedades ONL.¹⁷

*e-mail: marconi.costa@ufpe.br

A magnitude das hiperpolarizabilidades β e γ para os processos de geração de segundo (SHG) e terceiro (THG) harmônicos é obtida através das seguintes equações,

$$\beta = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{yyy} + \beta_{zzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{zzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xxx} + \beta_{zyy})^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$\gamma = \frac{1}{5} \left\{ \gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2[\gamma_{xyxy} + \gamma_{xzzz} + \gamma_{yyzz}] \right\} \quad (2)$$

Os valores estáticos de β e γ são calculados via método *Coupled Perturbed Hartree-Fock* (CPHF),¹⁸ enquanto que as magnitudes dependentes da frequência são obtidas através da técnica *Time-Dependent Hartree-Fock* (TDHF).¹⁹ A interação com o campo elétrico externo em um sistema de camada fechada é calculada pelo método TDHF através da introdução de uma perturbação na parte eletrônica da equação de Schrödinger. Para investigar o efeito de dispersão, foram selecionados os comprimentos de onda de 2479 nm (0,5 eV) e 1060 nm (1,17 eV). O comprimento de onda de 1060 nm é comumente usado na caracterização experimental de β em estudos que utilizam o laser de Nd³⁺:YAG.¹³

Tendo em vista a inviabilidade computacional de modelar um cristal inteiro em cálculos de orbitais moleculares, o uso de modelos de *cluster* para representar um sistema cristalino é uma estratégia utilizada na literatura.²¹ As propriedades eletrônicas e estruturais de *clusters* permanecem um dos problemas relevantes em ciência de materiais.²² Os *clusters* podem exibir propriedades que não são características dos átomos ou do estado sólido. Por exemplo, os níveis de energia nos átomos são discretos e bem separados, em contraste os sólidos têm estados contínuos (bandas de energia). Os *clusters* podem residir entre estes limites.²² Uma correlação entre as propriedades do *cluster* e a do cristal correspondente pode ser estabelecida usando modelos que contenham no mínimo a célula unitária do cristal envolta em seu ambiente químico original.

A determinação das dimensões de um *cluster* que reproduza as propriedades de um sólido cristalino não é trivial. Modelos de *clusters* também podem ser úteis quando se trata de nanopartículas e filmes finos em razão de suas dimensões.²³ Em nosso estudo, selecionamos modelos de *clusters* que reproduzem as condições periódicas de contorno da célula unitária até um limite computacionalmente viável. A Figura 1 apresenta os modelos de *clusters* das fases do BC₅ utilizados em nossos cálculos. De modo a completar as valências livres dos átomos na fronteira dos *clusters*, os mesmos foram saturados com átomos de hidrogênio (não exibidos na Figura 1). As fórmulas resultantes são C₁₃₂B₂₄H₉₆ ($I\bar{4}m2$), C₁₁₇B₃₀H₉₆ (*Imm2*), C₁₅₂B₂₈H₁₂₀ (*P3m1*) e C₁₂₆B₂₆H₈₈ ($P\bar{1}$).

A escolha adequada dos ligantes para a saturação dos átomos de fronteira do *cluster* é crucial para obtenção de resultados satisfatórios. O uso do átomo de hidrogênio apresenta vantagens, pois torna a computação significativamente mais simples em comparação quando se usa ligantes maiores. Nesse último caso, podem causar efeitos estéricos e reduzir o número de ligantes a serem adicionados a um dado *cluster*. Também, os átomos de hidrogênio não promovem efeitos adicionais devido à transferência de carga que ocorreria pelo uso de ligantes mais eletronegativos ou eletropositivos.²⁴ A estratégia de saturação com átomos de hidrogênio tem sido empregada na literatura pois minimiza os efeitos de borda indesejáveis que ocorrem em modelos de *clusters* e evita a formação de ligações flutuantes. Este procedimento impede que os elétrons das ligações flutuantes (*dangling bonds*) sejam injetados no *cluster*, otimizando o tempo computacional ao evitar o excesso de carga negativa. Na ausência deste artifício, os elétrons ocuparão níveis de energia que originalmente não estão presentes no sistema.

Cálculos de estrutura eletrônica e densidade de estados das fases do BC₅, realizados através dos métodos *Projector-Augmented*

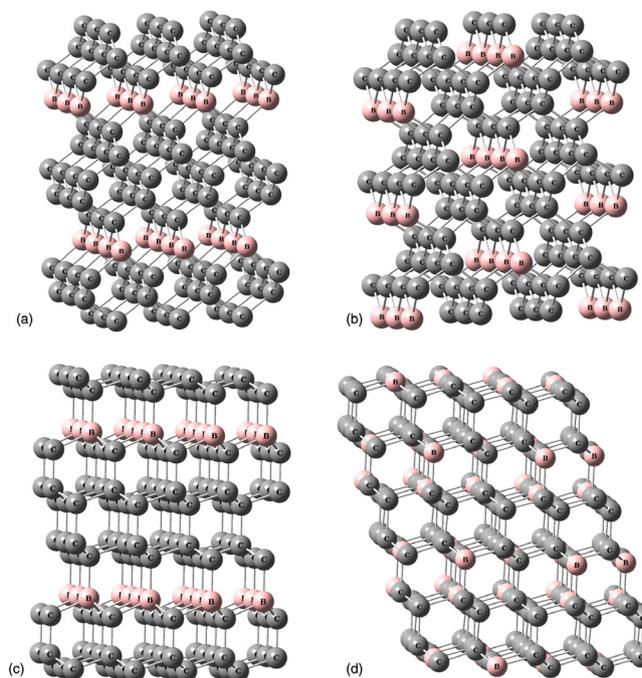


Figura 1. Modelos de *clusters* para as fases investigadas do BC₅: (a) $I\bar{4}m2$, (b) *Imm2*, (c) *P3m1*, (d) $P\bar{1}$. Carbono (●); Boro (●)

Wave (PAW) e *Generalized Gradient Approximation Perdew-Burke-Ernzerhof* (GGA-PBE) relatados na literatura,⁷ indicam uma deslocalização de elétrons de valência nas ligações B-C-B. Ademais, esses estudos demonstram que os estados eletrônicos próximos do nível de Fermi consistem predominantemente destas ligações, resultando em fraco caráter metálico. Este efeito é relevante nas fases $I\bar{4}m2$ e *P3m1* que apresentam planos distintos de B e C. As ligações metálicas e covalentes se alternam nos planos B-C-B e C-C-C, respectivamente, sugerindo que as propriedades de transporte são essencialmente determinadas pelas ligações B-C-B. A deficiência de elétrons dos átomos de B resulta em várias bandas vazias acima do nível de Fermi, as quais são dominadas por ligações B-C-B do tipo sp³ hibridizadas.⁷ Assim, proporciona a transferência de elétrons dos átomos de C para átomos de B, aumentando a fração de transportadores de carga. Esta mesma tendência é observada nos *clusters* modelados neste trabalho, que reforça a estratégia utilizada para representar as fases do BC₅, como será apresentado na seção dos Resultados e Discussões.

AValiação da Metodologia para o Cálculo das Propriedades Ópticas Não Lineares

Para uma avaliação dos métodos semiempíricos no estudo de propriedades ONL, selecionamos um grupo de moléculas promissoras caracterizadas na literatura.²⁵ As moléculas investigadas em relação à hiperpolarizabilidade β são apresentadas na Figura 2. Os valores teóricos (PM6, PM3 e MNDO-*d*) da primeira hiperpolarizabilidade estática (β_0) e dinâmica (β_{1060}) são mostrados na Tabela 1. Os valores experimentais de β_0 das moléculas investigadas se encontram disponíveis na literatura, como também as magnitudes de β_{1060} para os sistemas 1 e 4 (Tabela 1).

Para a frequência da radiação incidente nula (β_0), os valores teóricos são inferiores aos experimentais, a única exceção observada é para o sistema 2 utilizando o Hamiltoniano PM6. Em relação aos valores dependentes da frequência (1060 nm), o resultado obtido para o sistema 1 reproduz satisfatoriamente o valor experimental, enquanto que um comportamento oposto é observado para a molécula 4. Para a frequência da radiação incidente nula, a metodologia também não

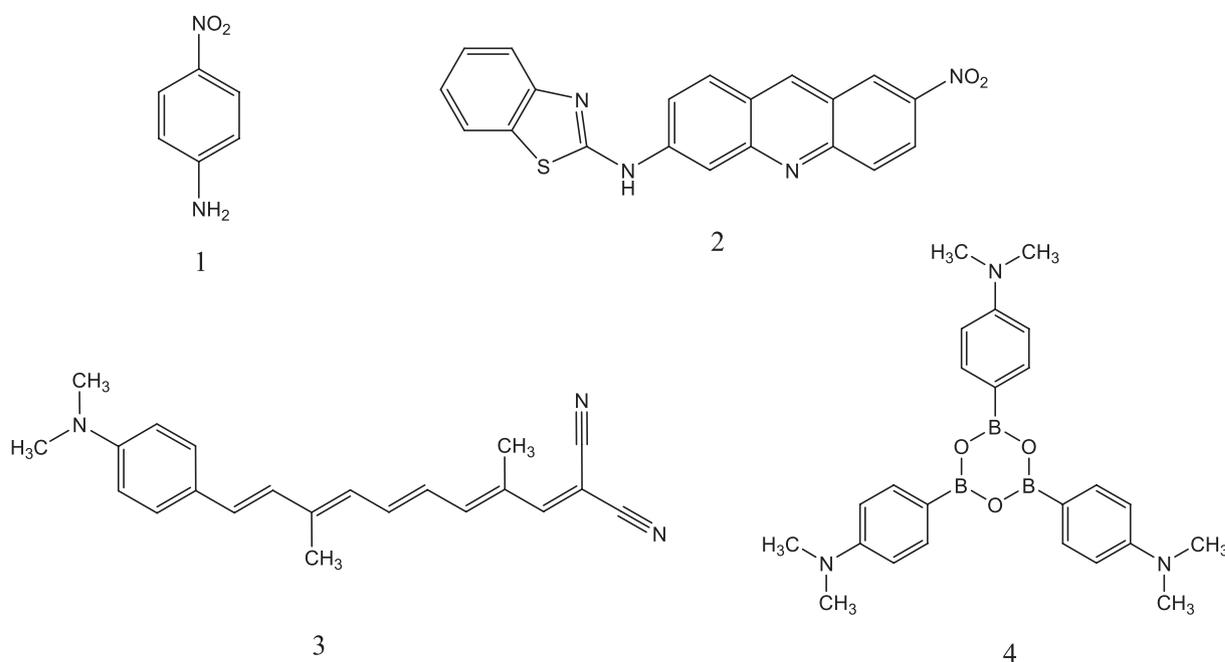


Figura 2. Moléculas investigadas para o cálculo da hiperpolarizabilidade β

Tabela 1. Valores experimentais (Exp.) e teóricos da hiperpolarizabilidade β para as moléculas orgânicas investigadas

Sistema	β_0 (10^{-30} esu)				β_{1060} (10^{-30} esu)			
	Exp.	PM6	PM3	MNDO-d	Exp.	PM6	PM3	MNDO-d
1	8 ^a	7	6	5	9,6 ^a	14	12	10
2	78 ^b	104	20	9	-	170	72	23
3	123 ^c	70	75	2	-	118	434	5
4	181 ^d	1	5	0,3	249 ^d	2	11	3

^aEFISH (Electric-Field-Induced Second Harmonic Generation), ^bSHG (Second Harmonic Generation), ^cEOAM (Electro-Optical Absorption Measurements), ^dHLS (Harmonic Light Scattering), Ref. [25]. β_0 é o valor para a frequência da radiação incidente nula, β_{1060} é o valor a 1060 nm. β : 1 a.u. = $8,641 \times 10^{-33}$ esu. Os sistemas de 1 a 4 são apresentados na Figura 2.

reproduz a magnitude experimental para esse composto. A estrutura otimizada obtida através dos métodos semiempíricos para a molécula 4, que é octopolar, deve contribuir para os resultados obtidos, visto que o valor de β é influenciado pela geometria molecular de acordo com estudos multidisciplinares.^{13,17}

Deve ser destacado que a metodologia semiempírica não aborda o efeito de solvente,²⁶ a formação de pontes de hidrogênio,²⁷ a transferência de carga intramolecular e intermolecular,²⁸ os defeitos na cadeia,²⁹ a correlação eletrônica e efeitos vibracionais³⁰ que influenciam a magnitude das hiperpolarizabilidades β e γ . Portanto, os resultados obtidos com as técnicas semiempíricas são geralmente inferiores aos experimentais, como observado nas previsões dos valores da β_0 (Figura 3) para as moléculas orgânicas investigadas.

Recentemente, o cálculo da hiperpolarizabilidade β_0 para a p-nitroanilina (molécula 1), entre outras moléculas ONL, foi realizado através da teoria da perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) e da teoria do funcional de densidade (DFT) utilizando 31 diferentes funcionais e considerando 71 conjuntos de base distintos.¹⁷ Santos e Paschoal verificaram que o uso de funções difusas e de polarização (d e f) contribuem para os resultados de β_0 mais próximos dos valores experimentais.¹⁷ Observaram que o erro associado é o menor para a p-nitroanilina, que é o sistema que contém uma quantidade de átomos inferior aos outros investigados. Os resultados obtidos para a β_0 da p-nitroanilina através dos Hamiltonianos PM6 e PM3 mostram um comportamento similar (Tabela 1) e demonstram a vantagem da eficiência computacional da metodologia semiempírica¹³

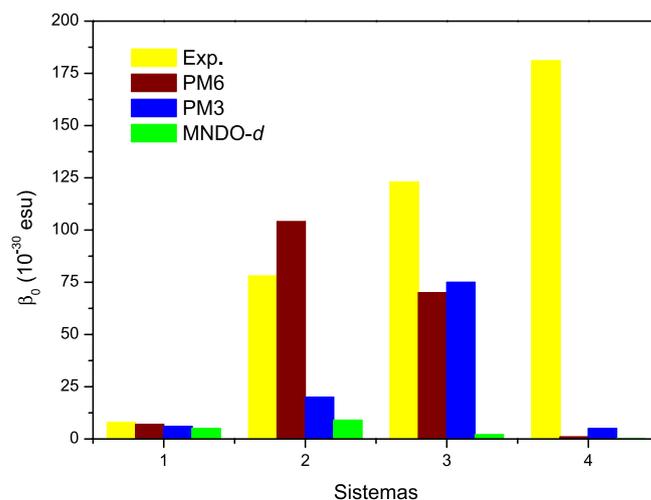


Figura 3. Valores experimentais (Exp.) e teóricos da hiperpolarizabilidade β_0 para as moléculas orgânicas

em comparação com os métodos mais rigorosos que demandam um maior suporte computacional. Contudo, a dependência da hiperpolarizabilidade com o comprimento da cadeia entre grupos doador e receptor de elétron não é adequadamente estimada para moléculas orgânicas *push-pull* através da técnica semiempírica.¹³

Selecionamos outro grupo de moléculas (Figura 4) para as quais

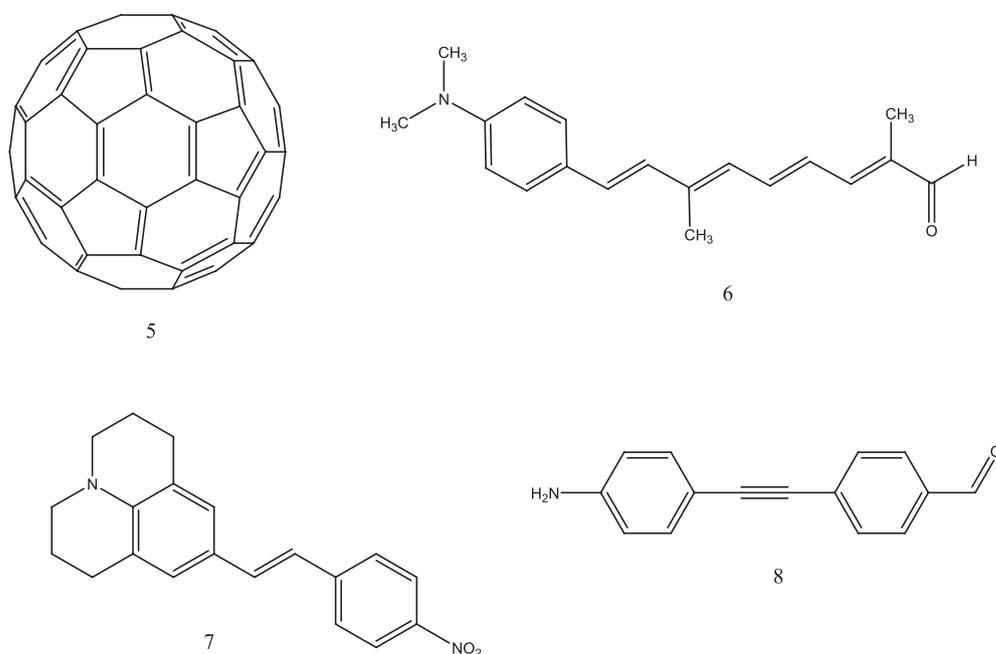


Figura 4. Moléculas investigadas para o cálculo da hiperpolarizabilidade γ

Tabela 2. Valores experimentais (Exp.) e teóricos da hiperpolarizabilidade γ para as moléculas investigadas

Sistema	γ_0 (10^{-36} esu)			γ (10^{-36} esu)			
	PM6	PM3	MNDO- <i>d</i>	Exp.	PM6	PM3	MNDO- <i>d</i>
5	27	32	30	430 ^a	40	45	47
6	241	352	19	1200 ^b	660	765	28
7	202	203	21	340 ^c	446	369	30
8	48	49	150	63 ^d	80	73	150

γ_0 é o valor a frequência da radiação incidente nula. γ medido a 1823 nm,^a 1910 nm,^b 2100 nm,^c 1910 nm,^d respectivamente, Ref. [31]. γ : 1 a.u. = $5,0367 \times 10^{-40}$ esu. Os sistemas de 5 a 8 são apresentados na Figura 4.

as magnitudes experimentais de γ dependentes da frequência são relatadas na literatura,³¹ uma vez que não é disponibilizada as medidas desse coeficiente para os sistemas usados na avaliação de β . Desta forma, a predição dos valores de γ para cada molécula foi realizada para os comprimentos de onda das respectivas medidas experimentais (Tabela 2). Em adição, calculamos os valores da segunda hiperpolarizabilidade para a frequência da radiação incidente nula (γ_0).

Para os sistemas 7 e 8, os valores de γ calculados através dos Hamiltonianos PM3 e PM6 reproduzem satisfatoriamente a tendência experimental, enquanto que para os sistemas 5 e 6 é observado um comportamento distinto, visto que os valores teóricos são inferiores aos respectivos valores experimentais (Figura 5).

Para a frequência da radiação incidente nula, os valores teóricos exibem a mesma tendência observada para os valores de γ dependentes da frequência, considerando cada método semiempírico. Os resultados indicam que o Hamiltoniano MNDO-*d* não é adequado para o cálculo de propriedades ONL de moléculas orgânicas contendo um número elevado de átomos.

As magnitudes de β e γ são fortemente influenciadas pela geometria molecular de acordo com estudos experimentais e teóricos.^{13,17} Em geral, os sistemas planos exibem valores mais elevados das hiperpolarizabilidades. Assim, a diferença observada nas estruturas otimizadas para os compostos orgânicos é resultante do uso dos diferentes métodos selecionados neste trabalho. Por exemplo, o método MNDO-*d* produz torções na estrutura da molécula 6 em comparação com a estrutura obtida com o Hamiltoniano PM6 (Figura 6), o que resulta no valor inferior de γ . Em adição, a estrutura otimizada para

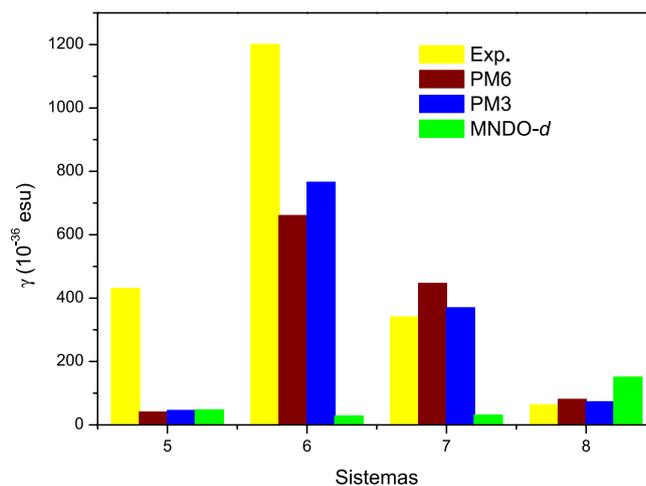


Figura 5. Valores experimentais (Exp.) e teóricos da hiperpolarizabilidade γ (dinâmica) para as moléculas orgânicas

essa molécula através do método PM3 é similar àquela obtida com o PM6. Esse efeito não é relevante para o BC₅, uma vez que os dados utilizados na construção dos modelos de *clusters* são referentes à estrutura cristalina, a qual se encontra no estado fundamental.⁷

A análise da metodologia realizada demonstra que a técnica semiempírica pode ser utilizada para indicar moléculas orgânicas que apresentam propriedades ONL. Em adição, devemos destacar que para uma comparação entre os valores teóricos e experimentais

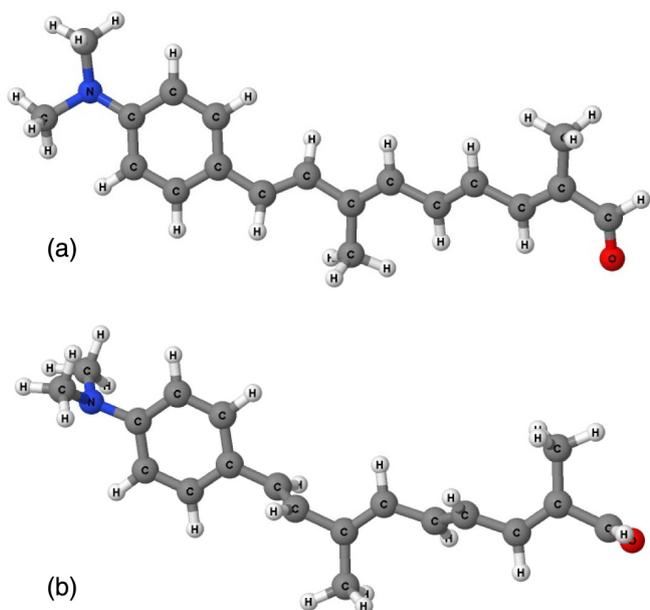


Figura 6. Estrutura da molécula 6 otimizada através dos métodos (a) PM6 e (b) MNDO-d

da hiperpolarizabilidade se faz necessário o uso de um fator de correção, já que os cálculos foram realizados na fase gás. A caracterização experimental dos coeficientes não lineares pode ser efetuada nas fases gás e condensada, e as técnicas utilizadas em geral fazem uso de solventes.¹³ Uma prescrição de Willets e colaboradores³⁹ tem sido usado como referência na literatura por grupos teóricos.^{17,40} Contudo, Reis⁴¹ introduziu outro protocolo devido à discrepância observada entre os valores experimentais e teóricos na literatura, como também devido à existência de diversas convenções usadas pelos grupos experimentais que resulta em diferentes valores para as hiperpolarizabilidades.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Calculamos o volume (V) e o parâmetro de rede ($a = 2\sqrt[3]{V}$) da célula para as fases do BC₅ selecionadas ($\bar{I}4m2$, $Imm2$, $P3m1$ e $P\bar{1}$), cujos valores experimentais são relatados na literatura¹⁷ (Tabela 3). O método PM3 é o que fornece os resultados do volume e do parâmetro de rede para o *cluster* da fase $Imm2$ em melhor concordância com os valores experimentais. De acordo com a literatura,⁷ as fases $P\bar{1}$ e $\bar{I}4m2$ reproduzem satisfatoriamente o padrão de difração de raios-X do BC₅. Para essas fases, os valores dos volumes de célula calculados pelos métodos PM3 e MNDO-d também estão em satisfatória concordância com os respectivos valores experimentais.

Tabela 3. Valores do volume (V)^a da célula em Ångström cúbico por átomo ($\text{Å}^3/a$) e do parâmetro de rede ($a = 2\sqrt[3]{V}$)^b calculados para os *clusters* do BC₅

Fase	PM6		PM3		MNDO-d	
	V	a	V	a	V	a
$\bar{I}4m2$	5,52	3,53	5,51	3,53	5,86	3,60
$Imm2$	5,64	3,56	5,87	3,61	5,50	3,53
$P3m1$	4,42	3,28	4,47	3,29	5,48	5,52
$P\bar{1}$	5,74	3,58	5,83	3,59	6,30	3,69

^aV (experimental): 6,01 Å³/a. ^ba (experimental): 3,63 Å.

Embora não seja o objetivo deste trabalho determinar a fase real do BC₅, realizamos uma análise da estabilidade dos *clusters*. Observamos a mesma sequência para os Hamiltonianos usados, i.e.,

$P3m1 > \bar{I}4m2 > P\bar{1} > Imm2$ (Figura 7). A fase $P3m1$ é a que apresenta o valor do *bulk modulus* (B_0), que é uma grandeza que mede a resistência do material a uma compressão uniforme, em maior concordância com o valor experimental.² Por outro lado, as fases $P\bar{1}$ e $\bar{I}4m2$,⁷ são as que melhor reproduzem o padrão de difração de raios-X do BC₅. Pode-se inferir que provavelmente a verdadeira estrutura cristalina do BC₅ é uma fase metaestável, pois as fases que reproduzem os dados experimentais não são as mais estáveis.¹⁻⁷ Alguns autores sugerem que o BC₅ é composto por uma mistura de fases, não sendo constituído por apenas uma única fase.² A despeito da inexistência de um consenso, o BC₅ vem sendo considerado para uma série de aplicações tecnológicas,¹⁻⁷ e os nossos resultados que serão apresentados na seção seguinte demonstram o seu potencial uso como um meio óptico não linear.

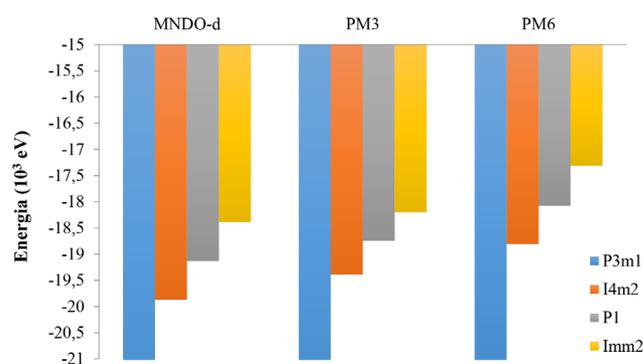


Figura 7. Energia total dos *clusters* do BC₅

A satisfatória reprodução de parâmetros experimentais do BC₅ obtidos neste trabalho demonstra o potencial das técnicas semiempíricas para o estudo deste sistema. Os valores das hiperpolarizabilidades para os *clusters* do BC₅, calculados utilizando os Hamiltonianos PM6, PM3 e MNDO-d são apresentados na Tabela 4. Para β_0 , observamos que todas as fases apresentam magnitudes da ordem de 10^{-30} esu, enquanto para γ_0 todos os valores são da ordem de 10^{-36} esu. Também os valores de β a 2479 nm são da mesma ordem de grandeza de β_0 , exceto para as fases $\bar{I}4m2$ e $Imm2$ obtidos usando os métodos PM3 e MNDO-d, respectivamente. Por sua vez, os valores de γ_{2479} são da mesma ordem de grandeza de γ_0 , exceto para a fase $\bar{I}4m2$ calculado utilizando o método MNDO-d.

Os resultados das magnitudes de β dependentes da frequência indicam a existência de propriedades ópticas não lineares para os *clusters* do BC₅. De acordo com a literatura,¹³ os valores de β são considerados elevados quando se encontram no intervalo de 10 a 100×10^{-30} esu para moléculas orgânicas do tipo doador-receptor, medido a 1910 nm (0,65 eV). A maioria dos valores de β a 2479 nm, que corresponde a 0,50 eV, estão contidos nesse intervalo. Um comprimento de onda maior (menor energia) foi selecionado na investigação dos *clusters* do BC₅, de modo que os valores teóricos obtidos para a hiperpolarizabilidade β são relevantes.

Os valores dinâmicos de γ_{2479} não são obtidos para as fases $\bar{I}4m2$ e $Imm2$, usando os métodos PM3 e MNDO-d, respectivamente, o que pode ser resultante de um problema numérico inerente à metodologia. A sequência $\bar{I}4m2 > P3m1 > P\bar{1} > Imm2$ é observada para os valores de γ_0 calculados através dos métodos PM6 e PM3. As diferenças obtidas nos valores das hiperpolarizabilidades para uma mesma fase usando os diferentes métodos semiempíricos são decorrentes das parametrizações inerentes aos modelos. Todos os 13 parâmetros contidos nos métodos PM6 e PM3 são otimizados. Enquanto no método MNDO-d, para os 10 parâmetros que o método possui, a metade desses é otimizada e os demais usam dados experimentais.¹²

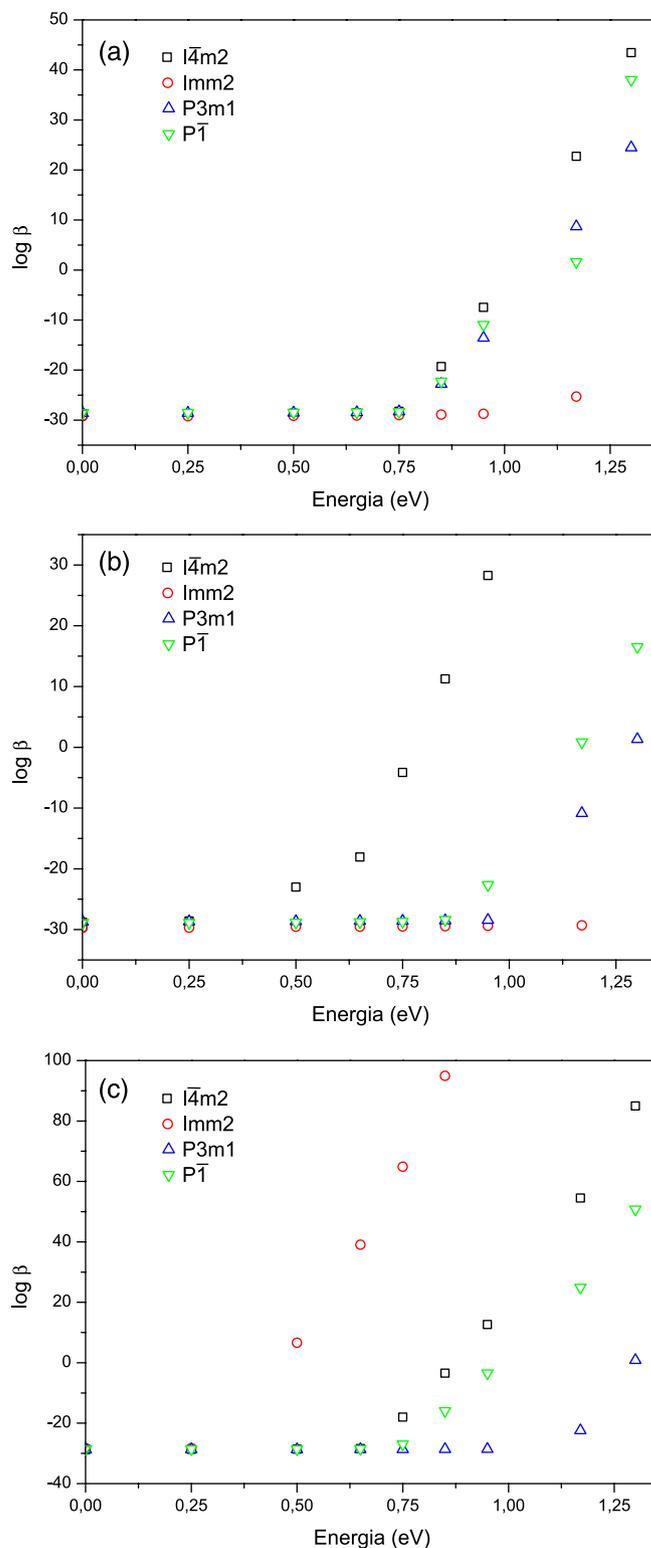
Tabela 6. Valores da hiperpolarizabilidade β (em esu) em função da energia para os *clusters* do BC₅

Energia (eV)	PM6			
	I4m2	Imm2	P3m1	P1
0	19x10 ⁻³⁰	6x10 ⁻³⁰	25x10 ⁻³⁰	27x10 ⁻³⁰
0,25	20x10 ⁻³⁰	6x10 ⁻³⁰	26x10 ⁻³⁰	30x10 ⁻³⁰
0,5	24x10 ⁻³⁰	7x10 ⁻³⁰	30x10 ⁻³⁰	33x10 ⁻³⁰
0,65	29x10 ⁻³⁰	8x10 ⁻³⁰	36x10 ⁻³⁰	40x10 ⁻³⁰
0,75	55x10 ⁻³⁰	10x10 ⁻³⁰	52x10 ⁻³⁰	47x10 ⁻³⁰
0,85	51x10 ⁻²¹	13x10 ⁻³⁰	16x10 ⁻²⁴	56x10 ⁻²⁴
0,95	35x10 ⁻⁹	18x10 ⁻³⁰	27x10 ⁻¹⁵	12x10 ⁻¹²
1,17	53x10 ²¹	49x10 ⁻²⁷	51x10 ⁷	45
1,30	28x10 ⁴²	-	30x10 ²³	11x10 ³⁷
Energia (eV)	PM3			
	I4m2	Imm2	P3m1	P1
0	14x10 ⁻³⁰	2x10 ⁻³⁰	20x10 ⁻³⁰	13x10 ⁻³⁰
0,25	25x10 ⁻³⁰	2x10 ⁻³⁰	21x10 ⁻³⁰	13x10 ⁻³⁰
0,5	10x10 ⁻²⁴	3x10 ⁻³⁰	23x10 ⁻³⁰	15x10 ⁻³⁰
0,65	88x10 ⁻²⁰	3x10 ⁻³⁰	25x10 ⁻³⁰	17x10 ⁻³⁰
0,75	71x10 ⁻⁶	3,3x10 ⁻³⁰	27x10 ⁻³⁰	21x10 ⁻³⁰
0,85	18x10 ¹⁰	3,5x10 ⁻³⁰	31x10 ⁻³⁰	41x10 ⁻³⁰
0,95	19x10 ²⁷	4x10 ⁻³⁰	37x10 ⁻³⁰	23x10 ⁻²⁴
1,17	-	5x10 ⁻³⁰	14x0 ⁻¹²	7
1,30	-	-	21	33x10 ¹⁵
Energia (eV)	MNDO-d			
	I4m2	Imm2	P3m1	P1
0	21x10 ⁻³⁰	43x10 ⁻³⁰	19x10 ⁻³⁰	25x10 ⁻³⁰
0,25	22x10 ⁻³⁰	52x10 ⁻³⁰	20x10 ⁻³⁰	26x10 ⁻³⁰
0,5	24x10 ⁻³⁰	41x10 ⁵	21x10 ⁻³⁰	28x10 ⁻³⁰
0,65	39x10 ⁻³⁰	11x10 ³⁸	22x10 ⁻³⁰	32x10 ⁻³⁰
0,75	10x10 ⁻¹⁹	73x10 ⁶³	23x10 ⁻³⁰	11x10 ⁻²⁸
0,85	34x10 ⁻⁵	90x10 ⁹³	25x10 ⁻³⁰	12x10 ⁻¹⁷
0,95	43x10 ¹¹	-	28x10 ⁻³⁰	37x10 ⁻⁵
1,17	31x10 ⁵³	-	39x10 ⁻²⁴	80x10 ²³
1,30	95x10 ⁸³	-	7	57x10 ⁴⁹

B contidos no *cluster*. Nesta fase, os planos apresentando B e C são bem definidos e o intervalo entre os mesmos proporciona a separação de carga (Figura 1a).

A distribuição de cargas atômicas de Mulliken para os *clusters* do BC₅ calculada através do método PM6 é apresentada na Figura 10. A escala de cor indica a variação de carga, sendo que o vermelho e o azul representam a carga positiva e negativa, respectivamente. A Tabela 8 exibe as cargas atômicas de Mulliken dos átomos de B nos *clusters* do BC₅ obtidas com os métodos PM3 e MNDO-d, as quais não são apresentadas na Figura 10. De acordo com a teoria RVB, o boro é classificado como um elemento hipoeletrônico, i.e., possui uma quantidade maior de orbitais de ligação do que de elétrons de valência, o que permite incrementar a sua valência recebendo um elétron.³⁴ Portanto, os átomos de B no interior dos *clusters* que se encontram ligados a quatro átomos de C apresentam carga negativa, enquanto aqueles posicionados nas bordas exibem carga positiva. Embora os modelos de *cluster* possuam limitações, esse resultado reforça o mecanismo RVB da separação de cargas (Figura 9) e está em concordância com estudos teóricos da estrutura eletrônica do BC₅.⁷

Os elevados valores de β obtidos a 1060 nm devem ser considerados com cautela, visto que as instabilidades numéricas inerentes ao MOPAC2012 podem contribuir para esses resultados.³⁵ Também deve ser destacado que os efeitos não lineares exibem descontinuidades próximas de frequências de absorção. Estas descontinuidades podem causar diferenças por várias ordens de grandeza nos resultados.

**Figura 8.** Variação da hiperpolarizabilidade β em função da energia: (a) PM6; (b) PM3; (c) MNDO-d

Todavia, como o espectro de absorção do BC₅ não está disponível na literatura, não é possível ratificar ou não esse efeito.

Em adição ao estudo das propriedades ONL, apresentamos na Figura 11 o comportamento da polarizabilidade (α) em função da energia para todos os *clusters* do BC₅. Os resultados obtidos com o método PM3 são similares àqueles calculados com o PM6, por isso não são mostrados na Figura 11. A sequência em ordem decrescente

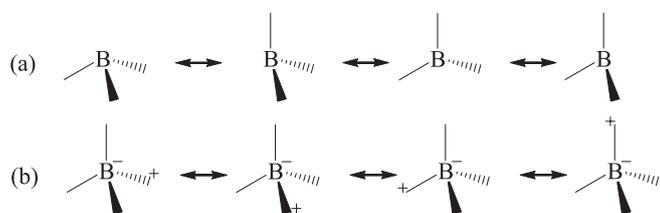


Figura 9. Ressonância (a) sincronizada e (b) não sincronizada das ligações covalentes para o Boro

Tabela 7. Número de átomos de Boro contendo carga negativa para os clusters do BC₅

Fase	Cluster	PM6	PM3	MNDO-d
I4m2	C ₁₃₂ B ₂₄ H ₉₆	14	11	11
Imm2	C ₁₁₇ B ₃₀ H ₉₆	6	8	7
P3m1	C ₁₅₂ B ₂₈ H ₁₂₀	15	14	14
P1	C ₁₂₆ B ₂₆ H ₈₈	16	5	7

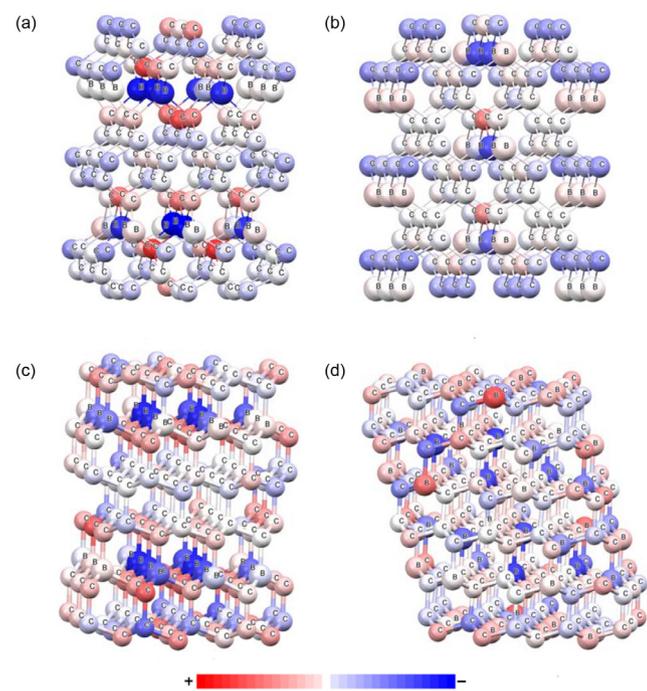


Figura 10. Distribuição de cargas atômicas de Mulliken nos clusters do BC₅ calculada através do método PM6: (a) I4m2, (b) Imm2, (c) P3m1, (d) P1

para os valores obtidos de α é idêntica para todos os métodos selecionados (P3m1 > I4m2 > P1 > Imm2). Os valores obtidos com os Hamiltonianos PM6 e PM3 são superiores àqueles obtidos com o método MNDO-d, mas a ordem de grandeza é similar.

Compostos apresentando elevados valores de α são requeridos para aplicações, por exemplo, em fibras ópticas.³⁶ Nestas, o aumento da polarizabilidade da região interna da fibra é obtido pela adição de dopantes como o óxido de germânio (GeO₂). Esta técnica resulta em um ganho relevante da reflexão interna total na interface núcleo-revestimento, restringindo as ondas de luz dentro da fibra óptica, que resulta na otimização do seu desempenho.³⁶ Em geral, estas fibras são feitas de SiO₂ de elevado grau de pureza. Os valores teóricos de α para os clusters do BC₅ são da mesma ordem de magnitude do observado para oligômeros do dietinilsilano, cujas magnitudes foram calculadas via DFT e MP2.³⁷ O polidietinilsilano (PDES) é um

Tabela 8. Cargas atômicas de Mulliken nos átomos de B dos clusters do BC₅

Hamiltoniano	I4m2	Imm2	P3m1	P1
PM3			-0,2043	
			-0,2127	
			-0,2929	
		-0,0246	-0,3899	
		-0,1575	-0,0457	-0,085
		-0,0997	-0,1554	-0,1667
		-0,0207	-0,0441	-0,1287
		-0,019	-0,014	-0,0465
		-0,1799	-0,0434	-0,2118
		-0,1784	-0,0441	-0,1829
		-0,0732	-0,014	-0,2952
		-0,0747	-0,0434	-0,3888
		-0,0848		-0,034
MNDO-d			-0,1553	
			-0,0654	
			-0,3305	
			-0,0154	
		-0,2649	-0,3298	
		-0,3842	-0,4211	-0,0277
		-0,3469	-0,2908	-0,4757
		-0,345	-0,2839	-0,0152
		-0,3472	-0,0186	-0,3632
		-0,2843	-0,0263	-0,3357
		-0,2681	-0,3036	-0,0341
		-0,2902	-0,0375	-0,3178
		-0,3647	-0,0387	-0,4371
	-0,0087		-0,4623	
	-0,0001		-0,3541	
			-0,0377	

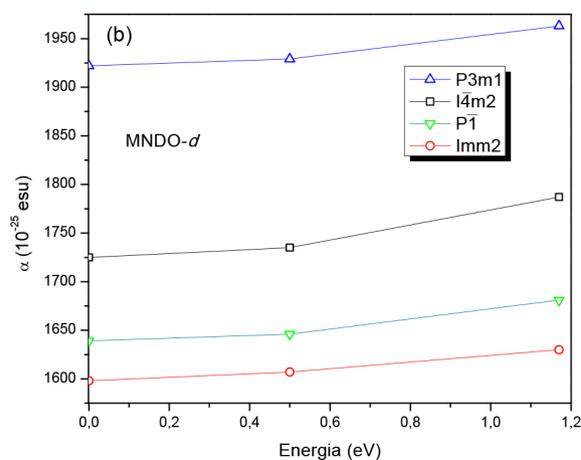
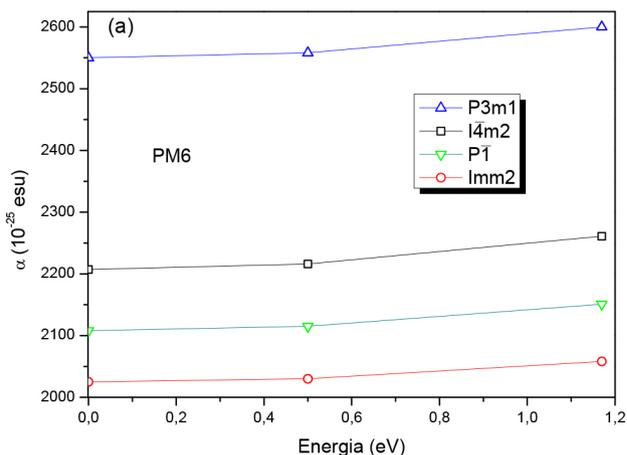


Figura 11. Polarizabilidade (α) em função da energia para os clusters do BC₅ calculada através dos métodos PM6 (a) e MNDO-d (b) (α (unidade): 1 a.u. = 1.48184709x10⁻²⁵ cm³)

material de terceira ordem que apresenta uma rápida resposta óptica na faixa de frequência de sub-terahertz.³⁷ Os *clusters* de boro, como também de carbono, exibem valores da polarizabilidade estática que aumentam em função do tamanho do sistema de acordo com estudos *ab initio*.³⁸ Em particular, o *cluster* contendo 14 átomos de B apresenta um valor para α de 444×10^{-25} cm³.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstram que o sistema BC₅ apresenta valores significativos das hiperpolarizabilidades β e γ , independente do Hamiltoniano semiempírico selecionado, indicando um potencial uso como meio óptico não linear. A síntese dos *clusters* investigados e a caracterização de suas propriedades ópticas não lineares é um interessante tópico em ciência de materiais tendo em vista aplicações tecnológicas. Pesquisas estão sendo realizadas em nosso grupo para a otimização das magnitudes das hiperpolarizabilidades β e γ dos *clusters* do BC₅, que pode ser obtida através de processos de dopagens, introdução de defeitos e funcionalização.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências de fomento FACEPE e CAPES pelo suporte financeiro e ao CENAPAD - São Paulo.

REFERÊNCIAS

- Solozhenko, V. L.; Kurakevych, O. O.; Andrault, D.; Godec, Y. L.; Mezouar, M.; *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 015506.
- Lazar, P.; Podloucky, R.; *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 251904.
- Zhao, W. J.; Wang, Y. X.; *Solid State Commun.* **2011**, *151*, 478.
- Zhang, J.; Cheng, X.; *Comput. Mater. Sci.* **2011**, *50*, 2249.
- Jiang, C.; Lin, Z.; Zhao, Y.; *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 184101.
- Liang, Y.; Zhang, W.; Zhao, J.; Chen, C.; *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 113401.
- Yao, Y.; Tse, J. S.; Klug, D. D.; *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 094106.
- Karamanis, P.; Pouchan, C.; Maroulis, G.; *Phys. Rev. A* **2008**, *77*, 013201; Maroulis, G.; Karamanis, P.; Pouchan, C.; *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 154316.
- Stewart, J. J. P.; *MOPAC2012: Molecular Orbital PACKage*; Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, **2012**.
- Stewart, J. J. P.; *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 1173.
- Stewart, J. J. P.; *J. Mol. Model.* **2004**, *10*, 155; Stewart, J. J. P.; *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209.
- Thiel, W.; Voityuk, A.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 616; Thiel, W.; Voityuk, A.; *Theor. Chim. Acta* **1992**, *81*, 391.
- Champagne, B.; Kirtman, B. Em *Nonlinear Optical Materials*; Nalwa, H. S., ed.; Academic Press: San Diego, 2001, cap. 2; Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J.; *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195; Brédas, J. L.; Adant, C.; Tackx, P.; Persoonst, A.; Pierce, B. M.; *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 243.
- Song, W. N.; He, C. Y.; Zhang, W.; Gao, Y. C.; Yang, Y. X.; Wu, Y. Q.; Chen, Z. M.; Li, X. C.; Dong, Y. L.; *Carbon* **2014**, *77*, 1020.
- Seidler, T.; Stadnicka, K.; Champagne, B.; *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 104109.
- Costa, M. B. S.; Machado, A. E. de A.; Pavão, A. C.; *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 192; Costa, M. B. S.; Pavão, A. C.; Machado, A. E. de A.; *J. Mater. Sci. Res.* **2013**, *2*, 77.
- Paschoal, D.; dos Santos, H. F.; *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 2079; Machado, A. E. de A.; Gama, A. A. S.; Neto, B. B.; *Chem. Phys.* **2011**, *388*, 19; Cardoso, C.; Abreu, P. E.; Nogueira, F.; *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 850; Ibersiene, F.; Hammoutène, D.; Boucekkine, A.; Katan, C.; Blanchard-Desce, M.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2008**, *866*, 58; Machado, A. E. H.; Neto, N. M. B.; Ueno, L. T.; Paula, L. F. de; Araújo, D. M. S.; Oliveira, G. S.; Gomes, W. R.; Paula, R. De; Franzen, P. L.; Zilio, S. C.; Oliveira-Campos, A. M. F.; Fonseca, A. M.; Rodrigues, L. M.; Nkeonye, P. O.; Hrdina, R. *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, *199*, 2; Boeglin, A.; Barsella, A.; Fort, A.; Mançois, F.; Rodriguez, V.; Diemer, V.; Chaumeil, H.; Defoin, A.; Jacques, P.; Carré, C.; *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *442*, 298; Machado, A. E. de A.; Gama, A. A. S.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2003**, *620*, 21; Machado, A. E. de A.; Petrov, D. V.; Falcão, E. H. L.; da Gama, A. A. S.; de Azevêdo, W. M.; *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *356*, 451; Machado, A. E. de A.; Gama, A. A. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 1381; Silva, A. M. Jr.; Junqueira, G. M. A.; Santos, H. F.; Carvalho, A. C. M.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 315.
- Dykstra, C. E.; Jasien, P. G.; *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *109*, 388.
- Dupuis, M.; Karna, S.; *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 487; Kurtz, H. A.; Stewart, J. J. P.; Dieter, K. M.; *J. Comput. Chem* **1990**, *11*, 82.
- Boyd, R. W.; *Nonlinear Optics*, 3th ed., Elsevier: New York, 2008.
- Li, T.; Goldberger, J. E.; *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3549; Kuklja, M. M.; Zerilli, F. J.; Sushko, P.; *MRS Online Proc. Libr.* **2003**, *800*, AA6.2.
- Fehlner, T.; Halet, J. F.; Saillard, J. Y.; *Molecular Clusters - A Bridge to Solid-State Chemistry*, Cambridge University Press, 2007; Causà, M.; Barone, V.; Stener, M.; Fronzoni, G.; *J. Phys.: Conf. Ser.* **2008**, *117*, 012009; Berrondo, M.; Rivas-Silva, J. F.; *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *57*, 1115; Nieuwpoort, W. C.; Broer, R.; *Nato ASI Ser.* **1992**, *283*, 505.
- Dollinger, A.; Park, E. J.; Strobel, C. H.; Bleuel, H.; Marsteller, A.; Seo, H. O.; Kim, Y. D.; Gantefor, G.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 20873; Grabow, M. H.; Gilmer, G. H.; *Surf. Sci.* **1988**, *194*, 333.
- Xu, K.; Li, X.; Chen, P.; Zhou, D.; Wu, C.; Guo, Y.; Zhang, L.; Zhao, J.; Wu, X.; Xie, Y.; *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 283; Villegas, C. E. P.; Mendonça, P. B.; Rocha, A. R.; *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6579; Costa, M. B. S.; Bastos, C. C.; Pavão, A. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 1305; Machado, A. E. de A.; dos Santos, H. F.; Almeida, W. B.; *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *514*, 134.
- Kaatz, P.; Donley, E. A.; Shelton, D. P.; *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 84; Molinos-Gómez, A.; Vidal, X.; Maymó, M.; Velasco, D.; Martorell, J.; López-Calahorra F.; *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9075; Blanchard-Desce, M.; Wortmann, R.; Lebus, S.; Lehn, J.-M.; Krämer, P.; *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 526.
- Lu, S.; Chiu, C.; Wang, Y.; *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 134104.
- Góra, R. W.; Zalesny, R.; Zawada, A.; Bartkowiak, W.; Skwara, B.; Papadopoulos, M. G.; Silva, D. L.; *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 4691.
- Fukuda, K.; Nakano, M.; *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3463.
- Nakano, M.; Shigemoto, I.; Yamada, S.; Yamaguchi, K.; *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4175.
- Yartsev, V. M.; *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 241.
- Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J.; *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 3097; Puccetti, G.; Blanchard-Desce, M.; Ledoux, I.; Lehn, J.M.; Zyss, J.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9385; Alain, V.; Thouin, L.; Blanchard-Desce, M.; Gubler, U.; Bosshard, C.; Günter, P.; Müller, J.; Fort, A.; Barzoukas, M.; *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1210; Bures, F.; *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58826.
- Buschow, K. H. J.; Cahn, R. W.; Flemings, M. C.; Ilschner, B.; Kramer, E. J.; Mahajan, S.; Veyssièrre, P.; *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Science, 2001.
- Andrews, D. L.; Demidov, A. A.; *An Introduction to Laser Spectroscopy*, 2nd ed., Springer U.S., 2002.
- Costa, M. B. S.; Barros, K. A.; *Revista Virtual de Química* **2012**, *4*, 130; Herman, Z. S. Em *Pauling's Legacy: Modern Modelling of the Chemical Bond*; Maksić, Z. B., Orville Thomas, W. J., eds.; Elsevier Science B. V.: Amsterdam, 1999, cap. 28; Pauling, L.; Herman, Z. S.; *Valence Bond Theory and Chemical Structure*, Elsevier Science Publishers B. V.: Amsterdam, 1990; Pauling, L.; Herman, Z. S.; *Advances in Boron and the Boranes*, VCH Publishers: New York, 1988.
- Comunicação recebida via e-mail (mrmopac@att.net) dos desenvolvedores do MOPAC em 27 de Julho de 2015.

36. Fulay, P.; Lee, J. K.; *Electronic, Magnetic, and Optical Materials (Advanced Materials and Technologies)*, CRC Press, 2010.
37. Machado, A. E. de A.; de Souza, L. A.; dos Santos, H. F.; de Almeida, W. B.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 1410; Wong, K. S.; Han, S. G.; Vardeny, Z. V.; Shinar, J.; Pang, Y.; Ijadi-Maghsoodi, S.; Barton, T. J.; Grigoros S.; Parbhoo, B.; *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1695.
38. Abdurahman, A.; Shukla, A.; Seifert, G.; *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 155423.
39. Willetts, A.; Rice, J. E.; Burland, D. M.; Shelton, D. P.; *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7590.
40. Paschoal, D.; Dos Santos, H. F.; *Org. Electron.* **2016**, *28*, 111.
41. Reis, H.; *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 014506.