

ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES NLO DE UM COMPLEXO BINUCLEAR: EFEITO DO SOLVENTE E ANÁLISE ESTRUTURAL POR DFT

Ademildo Machado da Silva¹, Juliana Angeiras Batista da Silva²

¹Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, Brasil (ademildo.silva@ufpe.br)

²Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, Brasil

Resumo: Os complexos metal-salen/salofen são cromóforos eficientes com respostas ópticas não lineares (NLO) aprimoradas em comparação com ligantes livres. Os compostos lantanídeos de base de Schiff exibem propriedades ópticas e magnéticas notáveis. Aqui, investigamos o complexo binuclear de térbio (III) [Tb₂(salofen)₃], que combina a rigidez da estrutura salofen com as características eletrônicas do Tb³⁺. Usando a teoria funcional da densidade (DFT), analisamos sua estrutura e comportamento NLO, com foco na primeira hiperpolarizabilidade (β). Uma comparação entre as estruturas otimizadas e cristalográficas revelou mudanças conformacionais mínimas e os efeitos do solvente foram incluídos para melhor aproximar as condições experimentais. Embora a modelagem de complexos de lantanídeos seja desafiadora devido aos efeitos relativísticos, multiplicidade de spin e configurações de camada aberta, nossos resultados fornecem insights sobre sua estrutura eletrônica e propriedades NLO. Este estudo avança as abordagens computacionais para prever respostas NLO e apoia o projeto de novos materiais à base de lantanídeos para aplicações fotônicas e optoeletrônicas.

Palavras-chave: Propriedades ópticas não lineares; Complexos de lantanídeos; Teoria do funcional da densidade (DFT).

INTRODUÇÃO

Materiais com propriedades ópticas não lineares (NLO) têm atraído crescente interesse devido às suas aplicações em dispositivos fotônicos e optoeletrônicos (Zhao *et al.*, 2022). Dentre os diferentes candidatos, os complexos de lantanídeos destacam-se pela combinação de propriedades eletrônicas singulares com a versatilidade de ligantes orgânicos. Em especial, ligantes do tipo base de Schiff, como salen e salophen, fornecem estruturas rígidas e estáveis, capazes de potencializar efeitos ópticos e magnéticos (Nayar & Ravikumar, 2014). Embora avanços recentes tenham revelado comportamentos promissores em sistemas Ln-salophen, o estudo teórico de complexos binucleares permanece desafiador, sobretudo devido a efeitos relativísticos e à complexidade eletrônica dos íons lantanídicos. Nesse contexto, o presente trabalho investiga, por meio de cálculos de DFT, a estrutura e as propriedades NLO do complexo [Tb₂(salophen)₃], com foco na primeira hiperpolarizabilidade (β), estudando a variação do efeito solvente em relação ao vácuo e a resposta de propriedades de NLO, buscando fornecer subsídios para o desenho racional de novos materiais funcionais.

MATERIAL E MÉTODOS

O programa GaussView 5.0 foi utilizado para construir e visualizar as estruturas. Todas as geometrias dos sistemas foram totalmente otimizadas e confirmadas como pontos mínimos nas superfícies de energia potencial (PES), utilizando o funcional da densidade M06-2X. Para os átomos de térbio, foi empregado o potencial efetivo de caroço relativístico MWB54 e seu conjunto de bases associado, enquanto os átomos de nitrogênio e oxigênio foram descritos pelo conjunto de bases 6-31+G, e os átomos de carbono e hidrogênio pelo conjunto de bases 6-31G. Cálculos de ponto único para obtenção dos orbitais moleculares, superfícies de potencial eletrostático e cálculos TD-DFT para energias de excitação e forças de oscilador foram realizados no nível CAM-B3LYP/MWB54/6-31+G(d)/6-31G(d). O desvio quadrático médio (RMSD) entre a estrutura cristalográfica e a otimizada foi calculado utilizando o programa HyperChem, permitindo avaliar a similaridade estrutural entre os complexos estudados. No HyperChem, a comparação entre estruturas moleculares é frequentemente realizada utilizando o Mean Square Error (MS ERROR), que quantifica a diferença média entre as coordenadas de átomos de duas estruturas. Essa medida é definida pela seguinte fórmula:

$$MS\ ERROR = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i^{calc} - x_i^{ref})^2 \quad (1)$$

em que N representa o número de átomos comparados, x_i^{calc} é a coordenada do átomo i na estrutura calculada e x_i^{ref} é a coordenada correspondente na estrutura de referência. Valores menores de MS ERROR indicam maior similaridade entre as estruturas, sendo útil para avaliar a precisão de otimizações geométricas, alinhamentos ou conformações de moléculas. A otimização geométrica a partir da estrutura cristalográfica também foi obtida utilizando o funcional híbrido PBE1PBE, com o objetivo de entender as variações das distâncias entre os átomos. As propriedades ópticas não lineares, incluindo a primeira hiperpolarizabilidade estática (β) e a polarizabilidade (α), foram obtidas pelo método CPKS (coupled perturbed Kohn-Sham). Os efeitos do solvente foram considerados, utilizando DMSO e etanol como solvente, no mesmo nível de teoria. Todos os cálculos foram realizados com o código computacional Gaussian 09.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, a estrutura cristalográfica do complexo foi otimizada pelo método B3LYP. A geometria obtida é apresentada na Figura 1, na qual são destacados os centros metálicos de térbio e os átomos de ponte (N e O). Observa-se que a disposição dos ligantes e a coordenação ao redor dos centros metálicos mantém a simetria esperada, fornecendo uma base confiável para a análise subsequente das propriedades eletrônicas e ópticas do sistema.

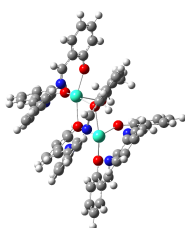


Figura 1. Estrutura otimizada no nível B3LYP/MWB54/6-31+G(d)/6-31G(d). Representação em bolas e varetas. Os átomos de térbio estão representados pela cor azul, os de oxigênio, vermelha, nitrogênio, azul escuro, carbono, cinza e hidrogênio, branca.

A Figura 2 apresenta a sobreposição das estruturas moleculares cristalográfica e otimizada pelo método B3LYP.

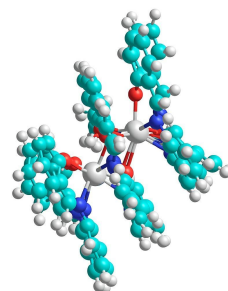


Figura 2. Melhor sobreposição entre as estruturas calculada no nível B3LYP/MWB54/6-31+G(d)/6-31G(d) e cristalográfica utilizada para o cálculo do RMSD. Representação em bolas e varetas. Os átomos de térbio estão representados pela cor cinza clara, os de oxigênio, vermelha, nitrogênio, azul escuro, carbono, azul e hidrogênio, branca.

O valor de RMSD encontrado foi de aproximadamente 0,784 Å, indicando que as duas estruturas apresentam alta similaridade, com pequenas diferenças possivelmente decorrentes de variações na otimização geométrica ou no alinhamento das moléculas.

Em complemento à otimização da estrutura cristalográfica, o funcional DFT PBE1PBE também foi empregado, sendo apresentado na Figura 3, a fim de avaliar as variações nas distâncias entre os centros metálicos de Térbio e os átomos de ponte nos complexos, conforme apresentado na Tabela 1.

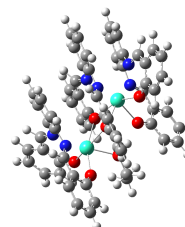


Figura 3. Estrutura otimizada no nível PBE1PBE/MWB54/6-31+G(d)/6-31G(d). Representação em bolas e varetas. Os átomos de térbio estão representados pela cor azul, os de oxigênio, vermelha, nitrogênio, azul escuro, carbono, cinza e hidrogênio, branca.

Tabela 1. Distâncias Tb-átomos de ponte (X-ray, B3LYP and PBE1PBE)

Distância	X-ray (Å)	B3LYP (Å)	PBE1PBE (Å)	Δ (Å)
Tb1-N1	2,4504	2,5584	2,5258	0,0917
Tb1-N2	2,4718	2,5539	2,5223	0,0663

Tb1–O1	2,2291	2,2465	2,2328	0,0106
Tb1–O2	2,1623	2,2521	2,2411	0,0843
Tb2–N3	2,5568	2,6005	2,5664	0,0267
Tb2–N4	2,4990	2,6114	2,5712	0,0923
Tb2–O3	2,2924	2,3597	2,3494	0,0622
Tb2–O4	2,2327	2,2501	2,2401	0,0124
Tb1–Tb 2	3,8551	3,9477	3,9123	0,0749

A análise das distâncias interatômicas entre os centros de térbio e os átomos de ponte (N e O) nos complexos otimizados com os funcionais B3LYP e PBE1PBE, em comparação a estrutura cristalográfica, revela que ambos os métodos fornecem resultados bastante consistentes. As menores diferenças foram observadas nas distâncias Tb–O, indicando que a geometria em torno dos oxigênios de ponte é menos sensível à escolha do funcional. Já para as distâncias Tb–N, as diferenças são ligeiramente maiores, mas ainda dentro de uma faixa aceitável, sugerindo que ambos os funcionais descrevem de forma confiável a coordenação nitrogenada do complexo. A distância entre os centros metálicos Tb1–Tb2 apresenta a maior variação ($\approx 0,035$ Å), o que pode refletir pequenas diferenças no arranjo global do complexo devido à flexibilidade da ponte (Cramer, 2004). No geral, os resultados indicam que a geometria do complexo é robusta em relação ao funcional empregado, e que a escolha entre B3LYP e PBE1PBE não altera significativamente as propriedades estruturais principais. Os valores dos desvios (Δ), corroboram com o fato de que o poliedro de coordenação está sendo bem descrito por este nível de teoria. Essa consistência reforça a confiabilidade dos cálculos subsequentes de propriedades eletrônicas e ópticas baseadas nessas geometrias otimizadas.

A Tabela 2 apresenta os valores calculados da polarizabilidade média (α) e da primeira hiperpolarizabilidade (β) do complexo Tb₂-salophen no vácuo.

Tabela 2. $\alpha_{\text{médio}}$ e $\beta_{\text{médio}}$ no vácuo.

Ambiente	$\alpha_{\text{médio}}(\text{esu})$	$\beta_{\text{médio}}(\text{esu})$
Vácuo	$1,197 \times 10^{-22}$	$1,26 \times 10^{-29}$

A polarizabilidade média ($\alpha_{\text{médio}}$) do complexo no vácuo foi calculada como $1,197 \times 10^{-22}$ esu, indicando que a nuvem eletrônica do sistema é relativamente fácil de polarizar sob a ação de um campo elétrico externo. A primeira hiperpolarizabilidade média ($\beta_{\text{médio}}$) apresentou valor de $1,26 \times 10^{-29}$ esu, sugerindo um potencial

considerável para propriedades ópticas não-lineares, como geração de segundo harmônico (SHG). Esses resultados reforçam a relevância do complexo para aplicações em materiais NLO.

A primeira hiperpolarizabilidade (β) também foi calculada considerando o efeito do solvente, utilizando-se DMSO e etanol para análise de propriedades ópticas não linear, como mostrado na tabela 3.

Tabela 3. Primeira Hiperpolarizabilidade (β) do [Tb₂(salophen)₃] em solvente e constantes dielétrica relativa.

Ambiente	β total (esu)	ϵ
Vácuo	$1,26 \times 10^{-29}$	-
DMSO	$2,14 \times 10^{-29}$	46,826
Etanol	$2,28 \times 10^{-29}$	24,852

A primeira hiperpolarizabilidade (β) do complexo [Tb₂(salophen)₃] mostra uma sensível dependência do meio, conforme evidenciado pelos valores obtidos em vácuo e em solventes polares, como DMSO e Etanol (Tabela 3). No vácuo, β total é de $1,26 \times 10^{-29}$ esu, enquanto em DMSO e Etanol os valores aumentam para $2,14 \times 10^{-29}$ e $2,28 \times 10^{-29}$ esu, respectivamente. Esse aumento indica que a presença de um solvente polar favorece a separação de carga no complexo, intensificando sua resposta não linear. A primeira hiperpolarizabilidade (β) do complexo [Tb₂(salophen)₃] apresenta clara dependência do meio. Os valores aumentam de $1,26 \times 10^{-29}$ esu (vácuo) para $2,14 \times 10^{-29}$ esu (DMSO) e $2,28 \times 10^{-29}$ esu (etanol). Esse comportamento acompanha a polaridade dos solventes: o DMSO possui constante dielétrica relativa elevada ($\epsilon = 46,826$) e o etanol apresenta valor intermediário ($\epsilon = 24,852$), o que favorece a estabilização de estados carregados e intensifica a resposta não linear. A proximidade entre β no DMSO e no etanol indica que, apesar da diferença de ϵ , ambos promovem separação de carga eficiente. Tal tendência é consistente com relatos experimentais para sistemas base de Schiff e complexos de lantanídeos, nos quais solventes polares aumentam a resposta NLO ao estabilizar a distribuição de carga durante a polarização. A pequena diferença observada entre DMSO e Etanol sugere que a estabilização eletrônica proporcionada por diferentes solventes polares é semelhante, conferindo ao complexo uma polarizabilidade elevada de forma consistente. O artigo de Chem. Commun. (2012) com [Tb₂(salophen)₃] em CNFET mostra transferência de carga e transformação do binuclear em espécie mononuclear em DMSO, destacando que o ambiente (campo/solvente) altera a eletrônica do complexo. Isso sustenta, qualitativamente, que meio e polaridade influenciam



a separação de carga, um mecanismo também ligado a β elevada. Não é um estudo NLO, mas é evidência experimental de como o entorno modifica a resposta eletrônica do Tb–salophen, útil pra tua discussão de solvente/ β . Tais resultados reforçam o potencial do $[\text{Tb}_2(\text{salophen})_3]$ como material para aplicações em dispositivos fotônicos e ópticos não lineares, especialmente em meios polares, onde a interação com o solvente maximiza sua resposta de segunda ordem.

CONCLUSÃO

O estudo teórico do complexo binuclear $[\text{Tb}_2(\text{salophen})_3]$ evidenciou que sua geometria é robusta frente à escolha do funcional DFT, com pequenas variações entre B3LYP e PBE1PBE, confirmadas pelo RMSD e pelas distâncias Tb–átomos de ponte. Os cálculos de polarizabilidade média (α) e primeira hiperpolarizabilidade (β) indicam que o complexo possui significativa resposta óptica não linear, com β aumentando em presença de solventes polares como DMSO e Etanol. Esses resultados sugerem que $[\text{Tb}_2(\text{salophen})_3]$ é um candidato promissor para aplicações em materiais fotônicos e optoeletrônicos, destacando o efeito do ambiente sobre as propriedades NLO e fornecendo subsídios para o desenho racional de novos complexos de lantanídeos com potencial funcional aprimorado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), ao Centro Acadêmico do Agreste (CAA) e, especialmente, ao Laboratório Multiusuário de Modelagem Molecular (LAMAD), pela disponibilização da infraestrutura computacional e dos computadores utilizados no desenvolvimento desta pesquisa. Agradecem, ainda, à Profa. Dra. Juliana Angeiras Batista da Silva pela orientação, apoio e valiosas contribuições para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2nd ed.; Wiley: Chichester, 2004.

Frisch, M. J.; et al. *Gaussian 09 User's Reference*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

Magadur, G.; Bouanis, F. Z.; Norman, E.; et al. Electrical-field-induced structural change and charge transfer of lanthanide-salophen complexes assembled on carbon nanotube field effect transistor devices. *Chem. Commun.* 2012, 48 (72), 9071–9073.

Nayar, C. R.; Ravikumar, K. Nonlinear optical properties of Schiff base complexes: a review. *J. Coord. Chem.* 2014, 67 (12), 1935–1951.

Zhao, Q.; Zhou, Y.; Zhou, L.; et al. Design and Synthesis of Highly Efficient Nonlinear Optical Materials: Advances and Perspectives. *ACS Omega* 2022, 7 (45), 40841–40852.