



Maestría en Ciencias Físicas

ECUACIONES GENERALIZADAS DE DIFERENCIAS
FINITAS BASADAS EN SERIES DE TAYLOR PARA EL
CÁLCULO DE PROPIEDADES ÓPTICAS NO
LINEALES

Julio Cosy De Luque Gómez



UNIVERSIDAD | SHIKII EKIRAJIA
DE LA GUAJIRA | PULEE WAJIIRA

Universidad de La Guajira
Facultad de Ciencias Básicas y Aplicadas
Riohacha - Colombia

2017

segunda hoja portada

ECUACIONES GENERALIZADAS DE DIFERENCIAS
FINITAS BASADAS EN SERIES DE TAYLOR PARA EL
CÁLCULO DE PROPIEDADES ÓPTICAS NO
LINEALES

Presentado por:

Julio Cosy De Luque Gómez

Trabajo de Grado como requisito para optar al título de Magister en
Ciencias Físicas

Director:

Dr. Néstor José Cubillán Acosta

Universidad de La Guajira
Facultad de Ciencias Básicas y Aplicadas
Riohacha, Colombia

2017

Hoja de Aprobación

Julio Cosy De Luque Gómez

ECUACIONES GENERALIZADAS DE DIFERENCIAS FINITAS BASADAS EN SERIES DE TAYLOR PARA EL CÁLCULO DE PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES

Informe de trabajo de grado presentado a la Universidad de La Guajira y la Maestría en Ciencias Físicas de la red SUE Caribe para optar el título de Magister en Ciencias Físicas.

Área de Concentración: Física Aplicada

Comité evaluador:

Prof.

Prof.

Prof.

Realizado el acto de lectura y sustentación del trabajo de maestría el día

de del año 2017 en

Calificación

A mi Dios

A mi compañera Verónica

A mi mama Mercedes Gomez

A mi amiga Vianeis (Q.E.P.D)

A mis hijos Julio, Leonides y Eli

Agradecimientos

A Dios porque su bendición siempre hace parte de todos mis proyectos.

A mi amiga Vianeis de Jesús Araujo Contreras (Q.E.P.D) por su noble intención de ayudar a un compañero.

A mi director Néstor José Cubillán Acosta por su infinita colaboración para el desarrollo de este trabajo.

A La Universidad de la Guajira por brindarme la posibilidad de realizar mis estudios y que ahora finalizan con este proyecto.

Al coordinador de la Maestría de Ciencias Fiscales del SUE Caribe-Universidad de La Guajira, Msc. Samuel Zambrano Rojas, por su apoyo y colaboración para terminar mis estudios de Maestría.

A mis padres y mis hermanos Leonides, Mercedes, Yojaina, Teotiste. Albeiro por su constante apoyo y palabras de aliento para seguir adelante con mis estudios.

A mi señora Verónica María Escamilla Suarez por su inagotable ayuda y apoyo para seguir adelante con mis estudios.

A mis compañeros y amigos que siempre tuvieron atentos y pendiente a la terminación de mis estudios de Maestría.

Prefacio

Este trabajo de grado es presentado como parte de los requisitos para optar al grado académico de Magister en Ciencias Físicas, de la Universidad de La Guajira, en el marco del convenio de cooperación de la Maestría en Ciencias Físicas de la red SUE-Caribe y no ha sido presentado previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otras. El mismo contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Grupo EFIPRA, perteneciente a la Facultad de Ingenierías de la Universidad de La Guajira, bajo la dirección del Dr. Néstor José Cubillán Acosta.

Julio Cosy De Luque Gómez
jdeluque@uniguajira.edu.co
Facultad de Ciencias Básicas y Aplicada
Universidad de La Guajira
Riohacha, 10 de agosto de 2018

Contenido

Lista de figuras	IV
Lista de tablas	V
RESUMEN	VII
ABSTRACT	VIII
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1. Teoría óptica	4
2.2. Determinación experimental de las propiedades ópticas no lineales . .	7
2.3. Cálculo mecánico cuántico de propiedades NLO	9
3. Método de campo finito	14
3.1. Ecuaciones de campo finito	14
3.2. Método de diferencias finitas	16
4. Ecuaciones Generalizadas para Hiperpolarizabilidades	21
4.1. Deducción de las Ecuaciones para las Hiperpolarizabilidades	21
4.2. Implementación de las Nuevas Ecuaciones	27

5. Hiperpolarizabilidad de Sistemas Moleculares	30
5.1. Detalles Computacionales	31
5.2. Primera Hiperpolarizabilidad de Moléculas Orgánicas	34
5.3. Segunda Hiperpolarizabilidad de Moléculas Orgánicas	47
6. CONCLUSIONES	56
Bibliografía	56

Índice de figuras

4.1. Configuraciones de rejilla para los diferentes esquemas de campo finito	26
5.1. Esqueleto molecular de las moléculas estudiadas por Cheng y col.[21]: A) fenilo B) 4,4'-estilbeno. Los sustituyentes X son $-NH_2$ u $-OH$ como grupos donadores de densidad electrónica, y los sustituyentes Y son $-NO_2$ o $-CN$ como aceptores	31
5.2. Orientación de las moléculas en el sistemas de coordenadas: a) <i>para</i> -nitro-anilina; b) <i>para</i> -ciano-fenol c) 4-amino-4'-nitro-estilbeno d) 4-ciano-4'-hidroxi-estilbeno. Los sustituyentes $-NH_2$ y $-OH$ como grupos donadores de densidad electrónica y los sustituyentes $-NO_2$ y $-CN$ son aceptores	32

Índice de tablas

3.1. Coeficientes de diferencias finitas para derivadas de grado arbitrario m y exactitud proporcional a h^n	18
5.1. Componentes del tensor de primera hiperpolarizabilidad (β , au) de <i>para</i> -nitroanilina. Los funcionales se abreviaron como A: CAM-B3LYP, B: wB97, C: wB97XD, D: LC-wPBE, E: HSEH1PBE, F: M11, G: N12SX, H: MN12SX	35
5.2. Componentes del tensor de primera hiperpolarizabilidad (β , au) de <i>para</i> -cianofenol. Los funcionales se abreviaron como A: CAM-B3LYP, B: wB97, C: wB97XD, D: LC-wPBE, E: HSEH1PBE, F: M11, G: N12SX, H: MN12SX	38
5.3. Componentes del tensor de primera hiperpolarizabilidad (β , au) de 4-amino-4'-nitro- <i>trans</i> -estilbeno. Los funcionales se abreviaron como A: CAM-B3LYP, B: wB97, C: wB97XD, D: LC-wPBE, E: HSEH1PBE, F: M11, G: N12SX, H: MN12SX	42
5.4. Componentes del tensor de primera hiperpolarizabilidad (β , au) de 4-hidroxi-4'-ciano- <i>trans</i> estilbeno. Los funcionales se abreviaron como A: CAM-B3LYP, B: wB97, C: wB97XD, D: LC-wPBE, E: HSEH1PBE, F: M11, G: N12SX, H: MN12SX	45
5.5. Componentes del tensor de segunda hiperpolarizabilidad (γ , au) de <i>para</i> -nitroanilina. Los funcionales se abreviaron como A: CAM-B3LYP, B: wB97, C: wB97XD, D: LC-wPBE, E: HSEH1PBE, F: M11, G: N12SX, H: MN12SX	48

5.6. Componentes del tensor de segunda hiperpolarizabilidad (γ , au) de <i>para</i> -cianofenol. Los funcionales se abreviaron como A: CAM-B3LYP, B: wB97, C: wB97XD, D: LC-wPBE, E: HSEH1PBE, F: M11, G: N12SX, H: MN12SX	50
5.7. Componentes del tensor de segunda hiperpolarizabilidad (γ , au) de 4-amino-4'-nitro- <i>trans</i> -estilbeno. Los funcionales se abreviaron como A: CAM-B3LYP, B: wB97, C: wB97XD, D: LC-wPBE, E: HSEH1PBE, F: M11, G: N12SX, H: MN12SX	53
5.8. Componentes del tensor de segunda hiperpolarizabilidad (γ , au) de 4-hidroxi-4'-ciano- <i>trans</i> -estilbeno. Los funcionales se abreviaron como A: CAM-B3LYP, B: wB97, C: wB97XD, D: LC-wPBE, E: HSEH1PBE, F: M11, G: N12SX, H: MN12SX	54

RESUMEN

En este trabajo se dedujo un nuevo conjunto de ecuaciones de diferencias finitas basadas en la serie de Taylor para el cálculo de propiedades ópticas no lineales de sistemas moleculares. Las expresiones se obtuvieron a partir de las ecuaciones generalizadas de diferencias finitas con grado y exactitud arbitrarios, corrigiendo el orden de magnitud del error de truncamiento en las componentes no-axiales de las hiperpolarizabilidades. Las mismas se validaron calculando las propiedades ópticas no lineales en 2 grupos de moléculas cuyos valores de primera y segunda hiperpolarizabilidad se han medido experimentalmente. Las moléculas fueron la 4-nitro-anilina, 4-ciano-fenol, 4,4'-amino-nitro-estilbeno y 4,4'-ciano-metoxi-estilbeno. Los valores de energía de cada sistema en función del campo eléctrico se calculó por métodos de teoría del funcional de la densidad. Los resultados se compararon con los obtenidos con las ecuaciones de Kurtz y col. [H.A. Kurtz et. al., J. Comp. Chem., 1990, 11(1), 82], y Kamada y col. [K. Kamada et al., J. Phys. Chem. A, 2000, 104(20), 4723]. El mejor desempeño en comparación con los reportes teóricos se obtuvieron con los funcionales HSEH1PBE, MN12SX y N12SX. Con relación al experimento los funcionales HSEH1PBE y N12SX, mostraron los mejores valores. En conclusión, las ecuaciones generalizadas representan una alternativa viable para el cálculo de la primera (β) y segunda (γ) hiperpolarizabilidad con precisión y exactitud ajustables.

ABSTRACT

In this work, a new set of Taylor series based finite differences equations were obtained to calculate nonlinear optical properties of molecular systems. The expressions were derived from the generalized finite differences with arbitrary precision and accuracy. The order of magnitude of truncation in non-axial components of hyperpolarizabilities was corrected. The validation were carried-out by calculating the nonlinear optical properties to 2 set of molecules with experimental values of first and second-order hyperpolarizability available. The molecules were 4-nitro-aniline, 4-cyano-phenol, 4,4'-amino-nitro-stilbene y 4,4'-cyano-methoxy-stilbene. The field-dependent energy was obtained by Density Functional Theory. The results were compared with the hyperpolarizabilities with the Kurtz et al. [H.A. Kurtz et. al., J. Comp. Chem., 1990, 11(1), 82], and Kamada et al. [K. Kamada et al., J. Phys. Chem. A, 2000, 104(20), 4723]. The best performance was obtained with functionals HSEH1PBE, MN12SX y N12SX in comparison with the CCSD values. The functionals HSEH1PBE y N12SX, show best values compared with the experiments. In summary, the generalized equations represent an alternative in the first (β) and second (γ) hyperpolarizability calculations with arbitrary precision and accuracy.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

El diseño y obtención de nuevos materiales orgánicos con propiedades ópticas no lineales (NLO) excepcionales es un objetivo prioritario para las aplicaciones y avances futuros en fotónica y electro-óptica [45, 27, 28]. La búsqueda de materiales de gran estabilidad en el ambiente de uso, y con una importante respuesta no lineal, es fundamental para el desarrollo de nuevas tecnologías en telecomunicaciones y procesamiento de datos. Algunas de estas tecnologías incluyen el grabado óptico de información, procesamiento de imágenes [69], dispositivos fotónicos para informática y electrónica [65], moduladores ópticos [74], materiales para manipulación y transmisión de información [45], entre otros.

La predicción exacta de NLO mediante métodos mecanocuánticos permite el diseño racional de nuevos materiales con un valor preestablecido, así como una comprensión detallada de la relación entre estas propiedades y la estructura química del material [26]. Existen principalmente dos métodos basados en mecánica cuántica [39, 70]: método de perturbaciones acopladas (CP, siglas en inglés de *Coupled Perturbed methods*) y diferencias finitas (FF, siglas en inglés de *Finite Field*). Ambos métodos permiten el cálculo de NLO mediante la diferenciación de la energía de la molécula con respecto al campo eléctrico aplicado. En el primero, se aplica un tratamiento perturbativo de primer orden al sistema, la perturbación es un campo eléctrico uniforme, y se obtienen las derivadas a partir de las expresiones analíticas explícitas [70]. Generalmente este método tiene una alta precisión numérica y es computacionalmente eficiente. Sin embargo, su implementación en nuevas aproximaciones mecanocuántica es difícil. El método FF se basa en la aplicación del método de diferencias finitas al cálculo de NLO. Fue propuesto por Kurtz y col. [63], y Ma-

roulis [72], este último le acuñó el término de campo finito (FF), nombre con el cual se conoce en la actualidad. FF es una técnica sencilla y fácil de aplicar, donde sólo es necesario el valor de la energía en ciertas intensidades de campo sin información adicional acerca de estados excitados. Todo lo anterior sumado a su capacidad de actualización y reformulación hacen de FF una técnica universalmente aplicable a cualquier nivel de la teoría, con el único requisito de que un programa (*software*) de química cuántica permita expresar el campo eléctrico en el hamiltoniano. Las desventajas para FF se centran en su baja eficiencia computacional y la limitada precisión numérica [76, 77].

Ambas metodologías se han utilizado exitosamente en la predicción de propiedades ópticas lineales y no lineales de moléculas orgánicas[26, 71, 8, 10, 12, 3] e inorgánicas [92, 97]. Sin embargo, la exactitud de los resultados depende de varios factores. En primer lugar, la correlación electrónica tiene un efecto significativo sobre el valor de las propiedades ópticas no lineales. La correlación radial, dada por los métodos provenientes de la teoría de perturbaciones, es capaz de reproducir cuantitativamente los valores y las tendencias en una serie de compuestos orgánicos. Por el contrario, la correlación electrónica promedio considerada en la teoría del funcional de la densidad (DFT, siglas en inglés de *Density Functional Theory*) reproduce cuantitativamente las NLO de moléculas orgánicas mas no las tendencias [29, 2]. Con la finalidad de reproducir las tendencias en las NLO, en los últimos años, se han desarrollado una serie de funcionales que consideran interacciones de largo alcance, así como las interacciones de dispersión interatómicas que han mejorado los resultados [99, 59]. En este sentido, la calidad de un resultado NLO mediante la DFT depende aparentemente de la escogencia y diseño de un funcional [37]. Este continuo desarrollo de nuevos funcionales permiten que el método FF sea la opción viable para el cálculo de NLO hasta que el desarrollo e implementación de los métodos CP se lleve a cabo.

Otro factor importante está relacionado con el tamaño del sistema. Los aspectos prácticos relacionados con el diseño de materiales con altas propiedades han mostrado que las moléculas con posibles aplicaciones reales son de gran tamaño, es decir, moléculas con un gran número de átomos [11, 13, 20, 101], oligómeros, polímeros [47, 79, 86], cristales, entre otros. Bajo estas condiciones las ecuaciones correspondientes a perturbaciones acopladas y campo finito pueden presentar inconvenientes con la precisión numérica. Adicionalmente, el tamaño de las moléculas incrementa el costo computacional y el tiempo de cálculo. Por esta razón, en la literatura es frecuente el uso de los métodos DFT sobre los métodos *ab initio* en sistemas de gran

tamaño.

Estos argumentos demuestran que el método FF es importante en el campo de la óptica no lineal. Sin embargo, los problemas subyacentes del método disminuyen la certidumbre de los resultados obtenidos en aplicaciones prácticas. En este sentido, es necesario diseñar nuevos métodos y/o algoritmos de diferencias finitas de fácil implementación que permitan el cálculo de las propiedades ópticas no lineales con mayor exactitud. En los últimos años, se han propuesto algunas ecuaciones que generalizan las expresiones de diferencias finitas basadas en la serie de Taylor que permiten obtener derivadas numéricas de grado y exactitud arbitrarias. Las expresiones reportadas se obtuvieron aplicando diversos métodos para resolver el sistema de ecuaciones que se plantea en el problema de diferencias finitas, e.g., método de Cramer [54, 55, 57, 56], o por inversión de la matriz del sistema [68, 1, 42]. Todos los autores aseguran que los resultados obtenidos con las ecuaciones propuestas son más exactos que aquellos obtenidos con las ecuaciones clásicas [54, 55, 57, 56, 68, 1, 42].

Considerando lo antes expuesto, en este trabajo se dedujeron un conjunto de ecuaciones generalizadas de diferenciación numérica por el método de diferencias finitas basadas en series de Taylor para el cálculo de NLO de moléculas tomando como punto de partida los nuevos esquemas planteados en la literatura [54, 55, 57, 56, 68, 1, 42]. Con la finalidad de validar las ecuaciones se escogieron un conjunto de 4 moléculas cuyos valores de polarizabilidad se han reportado experimentalmente por Cheng y col. [21, 22]. Este conjunto está conformado por dos grupos de moléculas: (1) 2 moléculas constituidas por un benceno para-disustituido con grupos donores (amino e hidroxilo) y aceptores (nitro y ciano) de densidad electrónica; (2) 2 moléculas cuyo esqueleto es estilbenceno.

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

2.1. Teoría óptica

Cuando un campo eléctrico F incide sobre una molécula, ésta se polariza produciendo una redistribución de cargas que origina una polarización inducida $P_i(F_i)$ asociada a un momento dipolar inducido $\mu_i(F_i)$. Para campos eléctricos de baja intensidad el desplazamiento de cargas es proporcional a la intensidad del campo aplicado, donde $P(F)$ es el producto de la polarizabilidad lineal α y vector F :

$$P_i(F_j) = \sum \mu_i = \sum \alpha_{ij} F_i \quad (2.1)$$

donde i y j son los ejes incidentes y de respuesta ($\forall i, j = x, y, z$). A nivel macroscópico, la polarizabilidad lineal por unidad de volumen en los ejes i y j ($\forall i, j = x, y, z$), viene dada por:

$$P_i(F) = \chi_{ij} F \quad (2.2)$$

donde χ_{ij} es la susceptibilidad lineal del conjunto de moléculas. Las ecuaciones 2.1 y 2.2 son aproximaciones generales, y las propiedades físicas de la radiación emitida (frecuencia y fase) no se modifica significativamente.

Cuando se utiliza luz de alta intensidad, como la proveniente de un láser, las propiedades físicas de la radiación emitida se altera, provocando los fenómenos ópticos

no lineales. La dependencia no lineal del momento dipolar inducido con respecto al campo se expresa en función de una serie de Taylor:

$$\mu_i(F) = \mu_0 + \alpha_{ij}F_j + \frac{1}{2!}\beta_{ijk}F_jF_k + \frac{1}{3!}\gamma_{ijkl}F_jF_kF_l \quad (2.3)$$

El primer término, μ_0 , es el momento dipolar intrínseco de la molécula en ausencia del campo eléctrico. El segundo término, α_{ij} , es el tensor de la polarizabilidad lineal. El tercer y cuarto término β_{ijk} y γ_{ijkl} son los llamadas hiperpolarizabilidades de primer y segundo orden. Ambos coeficientes son tensores, es decir son dependientes de la dirección de emisión de onda incidente. Los subíndices i , j , k y l , representan los ejes x , y y z del sistema de coordenadas cartesianas.

La ecuación 2.3 se puede expresar como una función de la energía [70]:

$$E(F) = E_0 + \mu_iF_i + \frac{1}{2!}\alpha_{ij}F_iF_j + \frac{1}{3!}\beta_{ijk}F_iF_jF_k + \frac{1}{4!}\gamma_{ijkl}F_iF_jF_kF_l \quad (2.4)$$

donde E_0 es la energía del sistema en ausencia del campo eléctrico, y los coeficientes de la ecuación 2.4 están definidos por:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \frac{\partial E}{\partial F_i}, \\ \alpha_{ij} &= \frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j}, \\ \beta_{ijk} &= \frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k}, \\ \gamma_{ijkl} &= \frac{\partial^4 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Estos resultados, en muchos casos deben ser comparados con resultados obtenidos en los experimentos. En este sentido, es necesario calcular a partir de estos valores, regularmente obtenidos de cálculos teóricos, las cantidades derivadas que son susceptibles a comparación con el experimento. La expresión utilizada en la polarizabilidad de primer orden α es conocida como la polarizabilidad promedio, y está dada por la ecuación:

$$\alpha_{ave} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2.6)$$

Para γ , la expresión 2.7 permite determinar un promedio de todas las componentes de la propiedad, y se utiliza en el experimento de generación de terceros armónicos [8, 92, 87]:

$$\gamma_{ave} = \frac{1}{5}[\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{yyzz} + \gamma_{yyzz})] \quad (2.7)$$

En el caso de la respuesta óptica no lineal de segundo orden o la primera hiperpolarizabilidad la cantidad experimental depende del proceso óptico con el cual se desea comparar, los cuales se detallarán en la siguiente sección. Cuando la respuesta no lineal consiste en la generación de segundos armónicos, la respuesta total viene dada por

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (2.8)$$

donde

$$\beta_i = (\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk}) \quad (2.9)$$

Para el experimento de generación de segundo armónico inducido por un campo eléctrico, se ha propuesto la ecuación 2.10 para representar el β vector (β_v), cuya respuesta está relacionada al momento dipolar de la molécula. Esta expresión es equivalente a $\mu\beta_v$ en el experimento [63]:

$$\beta_v = \frac{3}{5}(\beta_x\mu_x + \beta_y\mu_y + \beta_z\mu_z)/|\mu| \quad (2.10)$$

Por otro lado, para los experimentos de dispersión Hyper-Rayleigh la raíz cuadrada de la expresión 2.11 es comparable al valor obtenido por la técnica experimental [43, 78]:

$$\beta_{HRS}^2 = \langle \beta_{zzz}^2 \rangle + \langle \beta_{xzz}^2 \rangle + \dots \quad (2.11)$$

donde $\langle \beta_{zzz}^2 \rangle$ y $\langle \beta_{xzz}^2 \rangle$ se definen mediante las siguientes ecuaciones:

$$\langle \beta_{zzz}^2 \rangle = \frac{1}{7} \sum_i \beta_{iii}^2 + \frac{6}{35} \sum_{i,j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{9}{35} \sum_{i,j} \beta_{ijj}^2 + \frac{6}{35} \beta_{ijj} \beta_{ikk} + \frac{12}{35} \sum_{i,j,k} \beta_{ijk}^2 \quad (2.12)$$

$$\langle \beta_{xzz}^2 \rangle = \frac{1}{35} \sum_i \beta_{iii}^2 - \frac{2}{105} \sum_{i,j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{11}{105} \sum_{i,j} \beta_{ijj}^2 - \frac{2}{105} \beta_{ijj} \beta_{ikk} + \frac{8}{35} \sum_{i,j,k} \beta_{ijk}^2 \quad (2.13)$$

2.2. Determinación experimental de las propiedades ópticas no lineales

Desde un punto de vista experimental, los fenómenos ópticos no lineales ocurren cuando la materia interactúa con una fuente de radiación de alta intensidad, monocromática y coherente, tal como la de un láser. Adicionalmente, la longitud de onda de esta radiación debe estar alejada de las regiones del espectro de radiación electromagnética donde hay absorción lineal por parte del material, es decir, en regiones fuera de resonancia.

La primera hiperpolarizabilidad constituye una de las NLO más estudiada, involucra la interacción de dos ondas distintas (con campos eléctricos F_{ω_1} y F_{ω_2}) con los electrones de un material, la luz polarizada emitida por el material puede tener una frecuencia igual a la suma ($\omega_1 + \omega_2$) o diferencia de frecuencias ($\omega_1 - \omega_2$), esta última conocida como rectificación óptica (OR, siglas en inglés de: *Optical Rectification*). La suma de frecuencias, en el caso que $\omega_1 = \omega_2$, se conoce como generación de segundos armónicos (SHG, acrónimo de *Second Harmonic Generation*).

En la actualidad, el proceso óptico SHG es el más utilizado y existen tres técnicas muy conocidas para la determinación del mismo, tales como: i) Polvo de Kurtz[64] ii) Generación de segundo armónico inducido por un campo eléctrico (EFISH, siglas en inglés de *Electric Field-Induced Second-Harmonic*)[30] y, iii) Dispersión Hiper-Rayleigh (HRS, acrónimo de *Hyper-Rayleigh Scattering*) [30, 25]. | La técnica de Kurtz se implementa en compuestos sólidos y mide solo la intensidad de luz de SHG [64]. En contraste las técnicas EFISH y HRS permite determinar los valores de β en solución [30, 25], razón por la cual se utilizan frecuentemente.

La técnica EFISH es aplicable generalmente para moléculas neutras, y además permite determinar las β y γ , ya que la cantidad medida por el experimento viene dada por:

$$\Gamma_{EFISH} = \gamma + \frac{\mu\beta_v}{3kT} \quad (2.14)$$

donde μ es el momento dipolar de la molécula y kT es la energía térmica. Para hallar solamente β_v es necesario conocer el momento dipolar del soluto, sin embargo es común encontrar en la literatura $\mu\beta_v$, debido a las dificultades en la medición de momento dipolar.

Por otra parte, la técnica HRS consiste en la detección de luz de segundos armónicos dispersada de manera incoherente a partir de una solución. Esta técnica puede ser aplicada en moléculas iónicas y neutras a diferencia de EFISH, y no requiere de la aplicación de un campo eléctrico adicional ni el previo conocimiento del momento dipolar. Así mismo, se ha demostrado el uso potencial de la técnica de HRS para moléculas que no necesariamente deben poseer momento dipolar, sino más bien una distribución de carga sobre la misma [48]. Debido a estas ventajas, la técnica HRS ha sido muy empleada durante los últimos años, resultando además un gran avance para la determinación de SHG de complejos organometálicos, especialmente de carácter iónicos [30].

En la segunda hiperpolarizabilidad γ , la polarización inducida es proporcional al cubo del campo electromagnético aplicado. Por ejemplo, la generación de terceros armónicos (THG, siglas en inglés de *Third Harmonic Generation*), se manifiesta cuando tres fotones de frecuencia ω se combinan para dar lugar a una nueva onda con frecuencia 3ω [50]. La onda generada tiene la misma dirección, sentido y velocidad que la onda incidente. La expresión general para THG está dada por $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$. Otro proceso utilizado para la determinación de ω se llama mezcla de cuatro ondas de generadas (DFWM, siglas en inglés de *Degenerate Four-Wave Mixing*), la descripción física de DFWM, a diferencia de THG, consiste en la combinación de tres ondas de las mismas frecuencias para generar una cuarta onda con la misma frecuencia pero con dirección de propagación diferente. La notación para DFWM se expresa como $\omega(-\omega; \omega, \omega, \omega)$ [75]. Existen otros dos procesos para determinar ω , conocidas como Efecto Kerr Óptico (OKE, acrónimo de *Optical Kerr Effect*) y *Z-scan*. El efecto OKE involucra la inducción de birrefringencia óptica por efecto del campo aplicado y se denota como $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, \omega)$, mientras que la técnica Z-scan

se basa en los cambios de índice de refracción y cuya notación es $\gamma(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ [8, 92, 97, 87].

2.3. Cálculo mecánico cuántico de propiedades NLO

Para el cálculo de las (hiper)polarizabilidades moleculares se utilizan popularmente los métodos *ab initio*, tales como: Möller-Plesset (MPn), Interacción de Configuración (CI, siglas en inglés de *Configuration Interaction*) y Agregados Acoplados (CC, siglas en inglés de *Coupled Cluster*) y los métodos basados en la DFT[70] El método Hartree-Fock, como punto de partida para los métodos *ab initio*, considera la función de onda polielectrónica como un producto antisimétrico de n funciones de onda mono-electrónica (espín-orbital), y la repulsión interelectrónica se calcula como un promedio de las repulsiones entre un único electrón y una distribución de los restantes $n - 1$ electrones, en consecuencia la correlación electrónica no se considera en este modelo[73]. La ausencia de correlación electrónica afecta los resultados de hiperpolarizabilidades, subestimando los valores de estas propiedades[71]. No obstante, los métodos post-HF (MPn, CI y CC), los cuales consideran la correlación electrónica, permiten la obtención de excelentes resultados cuando se combinan con un buen conjunto base. Estos métodos tienen un elevado costo computacional y de tiempo y su uso se limita a moléculas de tamaño pequeño [8, 87, 52].

Como una alternativa los métodos DFT, basados en el cálculo de densidad electrónica del estado fundamental ρ_0 , permiten evaluar los efectos de la correlación electrónica en las propiedades ópticas a un menor costo computacional[87, 52]. Hohenberg y Khon[46], reportaron un teorema que establece que la energía del estado fundamental E_0 es un funcional de ρ_0 , es decir, si se conoce ρ_0 es posible calcular todas las propiedades moleculares del sistema. Kohn y Sham[60] propusieron una ecuación donde se separa el funcional en dos contribuciones: (1) intercambio y (2) correlación electrónica. En este sentido, la efectividad de los métodos DFT en el cálculo de las propiedades ópticas depende de la elección de estos funcionales. Actualmente existen una serie de nuevos funcionales, que consiste en modificaciones realizadas a los funcionales de intercambio y correlación convencionales, los cuales incluyen correcciones de largo alcance (LC, siglas en inglés de: *Long-Range Correction*) y/o correcciones de dispersión empírica [99, 59, 9, 7]. Tales modificaciones han permitido obtener mejoras en los cálculos de las (hiper)polarizabilidades moleculares, ya que el uso de métodos DFT convencionales conducen a una representación incorrecta de la

polarización inducida por el campo eléctrico originando una excesiva transferencia de carga, en consecuencia se observa una sobrestimación de las propiedades ópticas, especialmente para compuestos π -conjugados de cadenas largas [29, 80, 18, 58].

Por último notaremos que para el cálculo de las propiedades ópticas lineales y no lineales por los métodos de aproximación que nombramos anteriormente *ab initio* y DFT, depende en gran parte de la selección de un buen conjunto base. Los conjuntos base de Pople y col.[36], y Dunning y col.[31, 32], se utilizan frecuentemente para el cálculo de estas propiedades, especialmente los conjuntos base extendidos con funciones difusas y de polarización que garanticen la inclusión de los principales efectos físicos y químicos presentes en el problema a estudiar, como lo son: polarización, deslocalización y dispersión de la densidad electrónica[52]. Así mismo, se ha implementado el conjunto base de Sadlej[81, 82, 83, 84, 53] para el cálculo de las propiedades ópticas, ofreciendo resultados comparables a los obtenidos con los conjuntos base de Pople, Dunning y estudios experimentales.

Todo lo antes mencionado hace referencia a los aspectos formales de la mecánica cuántica aplicada a cálculos sobre sistemas moleculares. Igualmente, se mencionan aspectos prácticos que intervienen en el manejo de los programas que realizan esos cálculos. En este apartado, se hará un esbozo de los aspectos teóricos propios del cálculo de NLO en sistemas moleculares. Existen principalmente dos métodos basados en mecánica cuántica[39, 70]: el método de perturbaciones acopladas y de diferencias finitas.

El método CPHF (acrónimo de *Coupled-Perturbed Hartree-Fock*) utiliza la diferenciación analítica de la energía en presencia de una perturbación para la determinación de las propiedades de n orden [85]. El punto de partida del método es la representación de la energía del sistema en función del hamiltoniano perturbado:

$$E(\lambda) = \langle \Psi | H^0 + \lambda H' | \Psi \rangle \quad (2.15)$$

donde H^0 y H' son el hamiltoniano no perturbado y perturbado, respectivamente; λ .

El método Hartree-Fock en notación matricial define la energía como

$$E(\lambda) = \frac{1}{2} Tr \{ \mathbf{D}(\lambda) [\mathbf{H}(\lambda) + \mathbf{F}(\lambda)] \} \quad (2.16)$$

donde Tr representa la traza de una matriz. $\mathbf{D}(\lambda)$ es la matriz densidad definida como $\mathbf{C}(\lambda)\mathbf{C}(\lambda)^\dagger$, donde $\mathbf{C}(\lambda)$ son los coeficientes de los orbitales perturbados. $\mathbf{H}(\lambda)$ y $\mathbf{F}(\lambda)$ son los operadores monoeléctricos y de Fock, respectivamente. Es necesario recordar que $\mathbf{F}(\lambda)$ viene dado por

$$\mathbf{F}(\lambda) = \mathbf{H}(\lambda) + \mathbf{G}(\lambda)[\mathbf{D}(\lambda)] \quad (2.17)$$

donde $\mathbf{G}(\lambda)$ se conoce como supermatriz bielectrónica, y es igual a la matriz coulombica ($\mathbf{J}(\lambda)$) menos la matriz de intercambio ($\mathbf{K}(\lambda)$). Incluyendo la Ec. 2.17 en la Ec. 2.16 y derivando con respecto a λ se obtiene la expresión de la variación de la energía en función de la perturbación:

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{1}{2}Tr\left\{\frac{\partial \mathbf{D}(\lambda)}{\partial \lambda}[\mathbf{H}(\lambda) + \mathbf{F}(\lambda)]\right\} + \frac{1}{2}Tr\left\{\mathbf{D}(\lambda)\left[\frac{\partial \mathbf{H}(\lambda)}{\partial \lambda} + \frac{\partial \mathbf{H}(\lambda)}{\partial \lambda}\right]\right\} \quad (2.18)$$

incluyendo la derivada de la Ec. 2.17 con respecto a λ en la Ec. 2.18, se obtiene

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} = Tr\left\{\frac{\partial \mathbf{D}(\lambda)}{\partial \lambda}[\mathbf{H}(\lambda) + \mathbf{F}(\lambda)]\right\} + Tr\left\{\mathbf{D}(\lambda)\frac{\partial \mathbf{H}(\lambda)}{\partial \lambda}\right\} + \frac{1}{2}Tr\left\{\mathbf{D}(\lambda)\frac{\partial \mathbf{G}(\lambda)}{\partial \lambda}[\mathbf{D}(\lambda)]\right\} \quad (2.19)$$

En este punto se hace uso de la condición de ortonormalidad de Hartree-Fock y las permutación cíclica de \mathbf{S} y ϵ .

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} = Tr\left\{\frac{\partial \mathbf{D}(\lambda)}{\partial \lambda}\mathbf{H}(\lambda)\right\} + Tr\left\{\mathbf{D}(\lambda)\frac{\partial \mathbf{H}(\lambda)}{\partial \lambda}\right\} + \frac{1}{2}Tr\left\{\mathbf{D}(\lambda)\frac{\partial \mathbf{G}(\lambda)}{\partial \lambda}[\mathbf{D}(\lambda)]\right\} \quad (2.20)$$

utilizando las propiedades de la matriz densidad, incluyendo la ecuación de Root-han perturbada ($\mathbf{F}(\lambda)\mathbf{C}(\lambda) = \mathbf{S}(\lambda)\mathbf{C}(\lambda)\epsilon(\lambda)$, donde ϵ son los valores de energía de los orbitales moleculares), y haciendo uso de la condición de ortonormalidad ($\mathbf{C}(\lambda)^\dagger\mathbf{S}(\lambda)\mathbf{C}(\lambda) = 1$), se obtiene la expresión general para la primera derivada con respecto al parámetro perturbativo λ :

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} = Tr\{\mathbf{D}(\lambda)\frac{\partial \mathbf{H}(\lambda)}{\partial \lambda}\} - Tr\{\epsilon(\lambda)\mathbf{C}(\lambda)^\dagger \frac{\partial \mathbf{S}(\lambda)}{\partial \lambda} \mathbf{C}(\lambda)\} + \frac{1}{2}Tr\{\mathbf{D}(\lambda)\frac{\partial \mathbf{G}(\lambda)}{\partial \lambda}[\mathbf{D}(\lambda)]\} \quad (2.21)$$

En el caso de perturbaciones dada por un campo eléctrico uniforme las matrices \mathbf{G} y \mathbf{S} no se modifican, por tanto, sus derivadas con respecto a la perturbación son cero [85, 98]. En consecuencia, la forma final de la derivada de la energía con respecto al campo aplicado (sustituimos λ por F) tiene la forma

$$\frac{\partial E(F)}{\partial \lambda} = Tr\{\mathbf{D}(F)\frac{\partial \mathbf{H}(F)}{\partial F}\} \quad (2.22)$$

La parte derecha de esta ecuación está relacionada directamente al teorema de Hellman-Feynman, por lo tanto, la misma se puede expresar en función del operador hamiltoniano perturbado (Ec. 2.15). De esta manera, se expresan las propiedades ópticas lineales y no lineales, en función de las derivadas de la matriz densidad y el hamiltoniano perturbado:

$$\frac{\partial E(F)}{\partial F} = -Tr\{\mathbf{D}(F)H'\} = -Tr\{\mathbf{D}^{(0)}H'\} \quad (2.23)$$

que corresponde al momento dipolar. Por otra parte, las propiedades de segundo, tercero y cuarto orden están relacionadas con la polarizabilidad α , la primera hiperpolarizabilidad β y la segunda hiperpolarizabilidad γ mediante el siguiente conjunto de derivadas:

$$\frac{\partial^2 E(F)}{\partial F^2} = -Tr\{\frac{\partial \mathbf{D}(F)}{\partial F}H'\} = -Tr\{\mathbf{D}^{(1)}H'\} \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial^3 E(F)}{\partial F^3} = -Tr\{\frac{\partial^2 \mathbf{D}(F)}{\partial F^2}H'\} = -Tr\{\mathbf{D}^{(2)}H'\} \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial^4 E(F)}{\partial F^4} = -Tr\{\frac{\partial^3 \mathbf{D}(F)}{\partial F^3}H'\} = -Tr\{\mathbf{D}^{(3)}H'\} \quad (2.26)$$

El procedimiento CPHF puede ser generalizado para métodos de mayor nivel de teoría tales como MP2, CC, CI, entre otros [70, 71, 73]. Por su parte, la metodología FF se basa en el método de diferencias finitas en una expansión de Taylor que permite determinar de forma numérica las propiedades ópticas con poca exigencia computacional obteniéndose resultados comparables al procedimiento analítico. Las

ecuaciones utilizadas en la mayoría de los programas de química cuántica, las cuales se conocen como las ecuaciones de Kurtz y col.[63], son las ecuaciones correspondiente a las diferencias finitas para una exactitud proporcional a la intensidad del campo aplicado elevado a la cuarta potencia para la primera y segunda derivada (momento dipolar y polarizabilidad) y al cuadrado de la intensidad del campo aplicado para la tercera y cuarta derivada (primera y segunda hiperpolarizabilidad). Otra aproximación más exacta fue propuesta por Kamada y col.[51], donde se utilizan las ecuaciones de diferencias finitas con una exactitud proporcional al campo aplicado a la sexta potencia para la primera y segunda derivada, y a la cuarta potencia para la tercera y cuarta derivada. Los detalles acerca del método y ecuaciones serán expuestas en la siguiente sección.

Capítulo 3

Método de campo finito

3.1. Ecuaciones de campo finito

Las ecuaciones de campo finito están conformadas por las expresiones matemáticas para calcular las propiedades ópticas: momento dipolar (μ), polarizabilidad (α), primera y segunda hiperpolarizabilidad, β y γ , respectivamente. Se han planteado 2 conjuntos de ecuaciones: Las ecuaciones de Kurtz y col.[63], y las ecuaciones de Kamada y col[51]. En el primer conjunto, se aplicaron campos desde $-2F$ hasta $2F$ a lo largo de los ejes coordenados (x , y y z) en la serie de Taylor de la Ec. 2.4. Al resolver el sistema de ecuaciones lineales se obtienen las componentes axiales de las propiedades antes mencionadas:

$$\mu_i = -\frac{2}{3} \frac{E(F_i) - E(-F_i)}{F_i} + \frac{1}{12} \frac{E(2F_i) - E(-2F_i)}{F_i} \quad (3.1)$$

$$\alpha_{ii} = \frac{5E(0)}{2F_i^2} - \frac{4}{3} \frac{E(F_i) + E(-F_i)}{F_i^2} + \frac{1}{12} \frac{E(2F_i) - E(-2F_i)}{F_i^2} \quad (3.2)$$

$$\beta_{iii} = \frac{E(F_i) - E(-F_i)}{F_i^3} - \frac{1}{12} \frac{E(2F_i) - E(-2F_i)}{F_i^3} \quad (3.3)$$

$$\gamma_{iiii} = -\frac{6E(0)}{F_i^4} + 4 \frac{E(F_i) + E(-F_i)}{F_i^4} - \frac{E(2F_i) + E(-2F_i)}{F_i^4} \quad (3.4)$$

donde $E(F_i)$ es la energía del sistema con un campo aplicado F a lo largo del eje i ($\forall i = x, y, z$). El valor $E(0)$ representa la molécula sin campo aplicado. Estas ecuaciones son las mismas ecuaciones por Bartlett y Purvis[5].

Las componentes no-axiales, derivadas mixtas, se obtuvieron aplicando un campo entre los ejes. La expansión en serie de Taylor de la expresión 2.4 queda,

$$\begin{aligned}
E(F_i, F_j) &= E_0 - \mu_i F_i - \mu_j F_j - \frac{1}{2} \alpha_{ii} F_i^2 - \frac{1}{2} \alpha_{jj} F_j^2 - \alpha_{ij} F_i F_j \\
&- \frac{1}{6} \beta_{iii} F_i^3 - \frac{1}{6} \beta_{jjj} F_j^3 - \frac{1}{2} \beta_{ijj} F_i F_j^2 - \frac{1}{2} \beta_{jii} F_i^2 F_j \\
&- \frac{1}{24} \gamma_{iiii} F_i^4 - \frac{1}{24} \gamma_{jjjj} F_j^4 - \frac{1}{6} \gamma_{ijjj} F_i F_j^3 - \frac{1}{6} \gamma_{jiii} F_i^3 F_j \\
&- \frac{1}{4} \gamma_{iijj} F_i^2 F_j^2
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Considerando las energías para los campos en (F_i, F_j) , $(-F_i, F_j)$, $(F_i, -F_j)$ y $(-F_i, -F_j)$, los autores obtienen:

$$\begin{aligned}
\beta_{ijj} &= \frac{1}{2} \frac{E(-F_i, -F_j) - E(F_i, F_j) + E(-F_i, F_j) - E(F_i, -F_j)}{F_i F_j^2} \\
&+ \frac{E(F_i) - E(-F_i)}{F_i F_j^2}
\end{aligned} \tag{3.6}$$

$$\begin{aligned}
\gamma_{iijj} &= -\frac{4E(0) - [E(-F_i, -F_j) + E(F_i, F_j) + E(-F_i, F_j) + E(F_i, -F_j)]}{F_i^2 F_j^2} \\
&+ 2 \frac{[E(F_i) + E(-F_i) + E(F_j) + E(-F_j)]}{F_i^2 F_j^2}
\end{aligned} \tag{3.7}$$

Estas ecuaciones permiten el cálculo de las cantidades susceptibles a ser comparadas con las mediciones experimentales: polarizabilidad promedio (Ec. 2.6), segunda hiperpolarizabilidad promedio (Ec. 2.7), primera hiperpolarizabilidad total, β_v y de dispersión Hiper-Rayleigh, Ecs. 2.8, 2.10 y 2.11, respectivamente.

Kamada y col.[51], propuso otro conjunto de ecuaciones aplicando campos desde $-3F$ hasta $3F$ con un tamaño de paso igual a F . El propósito subyacente es obtener valores de propiedades con un error dos órdenes de magnitud menor que las ecuaciones de Kurtz y col[63]. Así las ecuaciones obtenidas fueron:

$$\mu_i = -\{45[E(F_i) - E(-F_i)] - 9[E(2F_i) - E(-2F_i)] + [E(3F_i) - E(-3F_i)]\} / 60F_i \tag{3.8}$$

$$\alpha_{ii} = \{490E(0) - 270[E(F_i) + E(-F_i)] + 27[E(2F_i) + E(-2F_i)] - 2[E(3F_i) + E(-3F_i)]\}/180F_i^2 \quad (3.9)$$

$$\beta_{iii} = \{13[E(F_i) - E(-F_i)] - 8[E(2F_i) - E(-2F_i)] + [E(3F_i) - E(-3F_i)]\}/8F_i^3 \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} \beta_{ijj} = & (1/24F_i^2F_j)\{38[E(F_i) - E(-F_i)] - 4[E(2F_i) + E(-2F_i)] \\ & - 20[E(F_i, F_j) - E(F_i, -F_j) - E(-F_i, F_j) - E(-F_i, -F_j)] \\ & + [E(2F_i, F_j) - E(2F_i, -F_j) - E(-2F_i, F_j) - E(-2F_i, -F_j)] \\ & + 2[E(F_i, 2F_j) - E(F_i, -2F_j) - E(-F_i, 2F_j) - E(-F_i, -2F_j)]\} \quad (3.11) \end{aligned}$$

$$\gamma_{iiii} = -\{56E(0) - 39[E(F_i) + E(-F_i)] + 12[E(2F_i) + E(-2F_i)] - [E(3F_i) + E(-3F_i)]\}/6F_i^4 \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{ijjj} = & (-1/12F_i^2F_j^2)\{72E(0) - 38[E(F_i) + E(-F_i) + E(F_j) + E(-F_j)] \\ & + 2[E(2F_i) + E(-2F_i) + E(2F_j) + E(-2F_j)] \\ & + 20[E(F_i, F_j) + E(F_i, -F_j) + E(-F_i, F_j) + E(-F_i, -F_j)] \\ & - [E(2F_i, F_j) + E(2F_i, -F_j) + E(-2F_i, F_j) + E(-2F_i, -F_j)] \\ & + E(F_i, 2F_j) + E(F_i, -2F_j) + E(-F_i, 2F_j) + E(-F_i, -2F_j)]\} \quad (3.13) \end{aligned}$$

3.2. Método de diferencias finitas

Las aproximaciones numéricas para las derivadas más comúnmente utilizadas por la comunidad científica son las diferencias hacia adelante (*Forward*), diferencia hacia atrás (*Backward*) y las aproximaciones de diferencias centrales. Estas aproximaciones se utilizan ampliamente para resolver derivadas y ecuaciones diferenciales. Las ecuaciones para las diferencias finitas hacia adelante y atrás vienen dadas por:

$$f'(x_i) = \frac{f(x_{i\pm 1}) - f(x_i)}{x_{i\pm 1} - x_i} = \frac{\Delta f_{\pm}}{h} + O(h) \quad (3.14)$$

donde Δf es primera diferencia hacia adelante o atrás y h se conoce como tamaño del paso, haciendo referencia a longitud del intervalo sobre el cual se hace la aproximación, se le llama "hacia adelante." "hacia atrás" dependiendo de la dirección del

cálculo de las diferencias en referencia al punto cero.

Las diferencias centrales se calculan mediante la ecuación, y resulta de sumar la ecuación la anterior para los casos progresivos y regresivos:

$$f'(x_i) = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_{i-1}))}{2h} - O(h) \quad (3.15)$$

Es importante notar que las diferencias centrales representan el valor más exacto de la derivada. Esta afirmación se hace con base en el orden del error de truncamiento, para la última es h^2 mientras que para las diferencias hacia adelante y hacia atrás es de orden h [41].

Para obtener valores más exactos, es posible obtener ecuaciones que minimicen el error de truncamiento expandiendo la serie de Taylor. Fornberg[34] derivó un algoritmo para la obtención de los coeficientes basado en polinomios interpolante de Lagrange. En el trabajo el autor reportó una tabla con los valores de los mismos en función del grado de la derivada, el orden de exactitud y el número de puntos de la función evaluada en múltiplos del tamaño del paso. Por ejemplo, para la primera derivada con una exactitud de h^2 , los coeficientes para los puntos $f(x_{i-1})$, $f(x_i)$ y $f(x_{i+1})$ son $1/2$, 0 y $1/2$, respectivamente, los cuales coinciden con los valores mostrados en la ecuación 3.15. Para el caso de la misma derivada con un error proporcional a h^4 se obtendrán 5 coeficientes correspondientes a $f(x_{i-2})$, $f(x_{i-1})$, $f(x_i)$, $f(x_{i+1})$ y $f(x_{i+2})$ con valores para los coeficientes de $1/12$, $-2/3$, 0 , $2/3$ y $-1/12$, respectivamente (ver Tabla 3.1). Cabe destacar, que la última ecuación, junto con las expresiones para la segunda, tercera y cuarta derivada cuyos coeficientes corresponden con una exactitud de h^4 para las dos primeras derivadas y h^2 para tercera y cuarta en la Tabla 3.1, son ampliamente utilizadas en el cálculo de propiedades ópticas no lineales y se conocen como ecuaciones de Kurtz y col.[63] Con los valores de esta tabla se obtienen las expresiones de Kamada y col.[51], para la polarizabilidad e hiperpolarizabilidades. En este caso, para la primera y segunda derivada la exactitud es h^6 , mientras las restantes derivadas la exactitud es proporcional a h^4 .

En los últimos años se ha despertado el interés por estudiar las expresiones matemáticas de diferencias finitas, con el objetivo de generalizar las ecuaciones para así obtener resultados de derivadas de orden y exactitud arbitrarias. La idea central es evitar el proceso de solución de ecuaciones simultáneas para obtener los coeficientes de las ecuaciones de diferencias finitas. Adicionalmente se espera deducir un conjunto

Tabla 3.1: Coeficientes de diferencias finitas para derivadas de grado arbitrario m y exactitud proporcional a h^n

D^m	h^n	$f(x_{i-3})$	$f(x_{i-2})$	$f(x_{i-1})$	$f(x_i)$	$f(x_{i+1})$	$f(x_{i+2})$	$f(x_{i+3})$
1	2			-1/2	0	1/2		
	4		1/12	-2/3	0	2/3	-1/12	
	6	-1/60	3/20	-3/4	0	3/4	-3/20	1/60
2	2			1	-2	1		
	4		-1/12	4/3	-5/2	4/3	-1/12	
	6	1/90	-3/20	3/2	-49/18	3/2	-3/20	1/90
3	2		-1/2	1	0	-1	1/2	
	4	1/8	-1	13/8	0	-13/8	1	-1/8
	6	3/10	-169/120	61/30	0	-61/30	169/120	-3/10
4	2		1	-4	6	-4	1	
	4	-1/6	2	-13/2	28/3	-13/2	2	-1/6
	6	-2/5	169/60	-122/15	91/8	-122/15	169/60	-2/5

de expresiones que permitan obtener derivadas más exactas con un menor esfuerzo computacional.

Khan y Ohba[54, 55, 57, 56] presentaron unas expresiones cerradas para los coeficientes de diferencias finitas hacia adelante, hacia atrás y de diferencias centrales de orden arbitrario. Los autores definen una serie de Taylor como la relación entre los valores discretos de una función de x muestreada en $x = kh$, donde $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n$ y h es el tamaño del paso. El valor de la función F y sus derivadas D en el origen $x = 0$, se escribe como:

$$\mathbf{F}_c = \mathbf{A}_c \cdot \mathbf{D}_c + O(h^{2n+1}) \quad (3.16)$$

donde \mathbf{F}_c y \mathbf{D}_c son vectores de longitud n y \mathbf{A}_c es una matriz cuadrada de orden $n \times n$, el subíndice C denota diferencias centrales:

$$\begin{bmatrix} f_1 - f_0 \\ f_{-1} - f_0 \\ f_2 - f_0 \\ f_{-2} - f_0 \\ \vdots \\ f_n - f_0 \\ f_{-n} - f_0 \end{bmatrix} \approx \begin{bmatrix} h & h^2/2! & \cdots & h^{2n}/(2n)! \\ -h & (-h)^2/2! & \cdots & (-h)^{2n}/(2n)! \\ 2h & (2h)^2/2! & \cdots & (2h)^{2n}/(2n)! \\ -2h & (-2h)^2/2! & \cdots & (-2h)^{2n}/(2n)! \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ nh & (nh)^2/2! & \cdots & (nh)^{2n}/(2n)! \\ -nh & (-nh)^2/2! & \cdots & (-nh)^{2n}/(2n)! \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} f_0^{(1)} \\ f_0^{(2)} \\ f_0^{(3)} \\ f_0^{(4)} \\ \vdots \\ f_0^{(2n-1)} \\ f_0^{(2n)} \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

Los autores utilizaron la regla de Cramer para obtener la primera derivada. En el caso que $h=1$, la determinante $|\mathbf{A}_c| = 1$, y la solución del sistema para la primera derivada se expresó como una generalización del determinante substituido:

$$f_i^{(1)} = \frac{1}{h} \sum_{k=-n}^n g_{k,2n}^{C,1} f_{k+i} + O(h^{2n}) \quad (3.18)$$

donde

$$g_{k,2n}^{C,1} = \begin{cases} 0 & k = 0 \\ (-1)^{k+1} \frac{(n!)^2}{k(n-k)!(n+k)!} & k = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n \end{cases} \quad (3.19)$$

Li[68] propuso una nueva expresión general para la derivada de un conjunto de datos igual o desigualmente espaciados basado en una generalización de la determinante de la matriz de Vandermonde de la ecuación 3.17:

$$f^{(1)}(x_i) = \frac{1}{h} \sum_{j=0}^n d_{n+1,i,j} f(x_j) + O(h^n) \quad (3.20)$$

donde

$$d_{n+1,i,j} = \frac{(-1)^{i-j+1} i!(n-i)!}{j-i \cdot j!(n-j)!}, \quad i, j = 0, 1, 2, \dots, n \quad y \quad j \neq i \quad (3.21)$$

$$d_{n+1,i,i} = - \sum_{j=0, j \neq i}^n d_{n+1,i,j} \quad (3.22)$$

A partir de estas ecuaciones es posible obtener los coeficientes para las expresiones de diferencias finitas hacia adelante, hacia atrás y centrales. Para derivadas de órdenes superiores, el autor presenta una ecuación similar a la ecuación 3.20.

Una de las principales limitaciones observadas en las expresiones explícitas de Khan y Ohba[54, 55, 57, 56], y Li[68] es la imposibilidad de calcular derivadas de funciones de varias variables. Este inconveniente fue resuelto por Albadarneh y col.[1], quienes propusieron una expresión general para la m -ésima derivada parcial de funciones con k variables tomando como base la ecuación de Li[68]. Por otro lado Hassan y col.[42] calculan la derivada resolviendo el sistema de ecuaciones planteado en 3.16 con la inversa de la matriz de Vandermonde \mathbf{A}_c :

$$\mathbf{D}_c \approx \mathbf{A}_c^{-1} \cdot \mathbf{F}_c \quad (3.23)$$

Los autores reportan que sus resultados son más exactos que los resultados obtenidos con los métodos antes mencionados.

Capítulo 4

Ecuaciones Generalizadas para Hiperpolarizabilidades

4.1. Deducción de las Ecuaciones para las Hiperpolarizabilidades

Con el nombre de ecuaciones generalizadas se conocen aquellas que pueden calcular las derivadas con exactitud y precisión arbitrarias. Las mismas deben incluir, además de las derivadas n -ésima en una variable, las derivadas en varias variables o mixtas. Los primeros intentos por generalizar las ecuaciones de diferencias finitas son los reportados por Khan y Ohba[54, 55, 57, 56], y Li[68], mencionados en la sección 3.2. Sin embargo, son Albadarneh y col.[1], quiénes presentaron y demostraron una ecuación generalizada para las expresiones de diferencias finitas. La expresión para la derivada m -ésima de x en el punto s para $n + 1$ puntos es:

$$\frac{\partial^m}{\partial x^m} f(x_s) = \sum_{j=0, j \neq s}^n \frac{(-1)^{(m-1)} m! a_{n-1, s, j}^{(m-1)}}{(x_j - x_s) \prod_{l=0, l \neq j, l \neq s}^n (x_l - x_s)} [f(x_j) - f(x_s)] + R_n^m(x) \quad (4.1)$$

donde $j, l, s = 0 \dots n$, s es el punto central de la derivada. $a_{n-1, s, j}^{(m-1)}$ es el operador recursivo definido por Li[68] :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_n^{(0)} = a_0(x_1, x_2, \dots, x_n) = x_1 x_2 \dots x_n, \\ a_n^{(1)} = a_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = x_1 x_2 \dots x_{n-1} + x_1 x_2 \dots x_{n-2} x_n + \dots + x_2 x_3 \dots x_n, \\ a_n^{(2)} = a_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = x_1 x_2 \dots x_{n-2} + \dots + x_3 x_4 \dots x_n, \\ \vdots \\ a_n^{(n-2)} = a_{n-2}(x_1, x_2, \dots, x_n) = x_1 x_2 + x_1 x_3 + \dots + x_{n-1} x_n, \\ a_n^{(n-1)} = a_{n-1}(x_1, x_2, \dots, x_n) = x_1 + x_2 + \dots + x_n, \\ a_n^{(n)} = a_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = 1 \end{array} \right. \quad (4.2)$$

La aplicación de esta ecuación para las hiperpolarizabilidades axiales genera las mismas ecuaciones de Kurtz y col.[63] y Kamada y col.[51]. Si $n = 5$, se obtienen las primeras – Ecuaciones 3.3 y 3.4. Las últimas se obtienen para $n = 7$, ecuaciones 3.10 y 3.12. En ambos casos, $s = 0$ considerando que j va desde $-(n-1)/2 \dots 0 \dots (n-1)/2$. Con el fin de tener una referencia más exacta de la derivada n -ésima, en este trabajo se obtuvo la ecuación de diferencias centrales para β y γ axiales, considerando 9 puntos igualmente espaciados:

$$\beta_{iii} = \frac{1}{F^3} \left[\begin{array}{l} 2,92 \times 10^{-2}(E(4F_i) - E(-4F_i)) - 0,30(E(3F_i) - E(-3F_i)) \\ +1,41E(-2F_i) - 2,03(E(F_i) - E(-F_i)) \end{array} \right] \quad (4.3)$$

$$\gamma_{iiii} = \frac{1}{F^4} \left[\begin{array}{l} -11,37E(0) + 2,92 \times 10^{-2}(E(4F_i) - E(4F_i)) \\ -0,40(E(3F_i) - E(3F_i)) + 2,82(E(2F_i) - E(2F_i)) \\ -8,13(E(F_i) - E(-F_i)) \end{array} \right] \quad (4.4)$$

aquí se utiliza la misma nomenclatura que en las ecuaciones 3.3,3.4,3.10 y 3.12.

Para las hiperpolarizabilidades entre de los ejes, partimos de la ecuación generalizada de Albardaneh y col.[51], para derivadas parciales:

$$\frac{\partial^{m_1+m_2}}{\partial x_1^{m_1} \partial x_2^{m_2}} f(x_1^{(s_1)}, x_2^{(s_2)}) \approx \sum_{j_2=0, j_2 \neq s_2}^{n_2} \sum_{j_1=0, j_1 \neq s_1}^{n_1} \frac{q_{n_1, s_1, j_1}^{m_1} q_{n_2, s_2, j_2}^{m_2}}{(x_1^{(j_1)} - x_1^{(s_1)})(x_2^{(j_2)} - x_2^{(s_2)})} \begin{bmatrix} f(x_1^{(j_1)}, x_2^{(j_2)}) \\ -f(x_1^{(j_1)}, x_2^{(s_2)}) \\ -f(x_1^{(s_1)}, x_2^{(j_2)}) \\ +f(x_1^{(s_1)}, x_2^{(s_2)}) \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

donde

$$q_{n,s,j}^m = \frac{(-1)^m m! a_{n-1,s,j}^{m-1}}{\prod_{l=0, l \neq j, l \neq s}^n (x_l - x_j)} \quad (4.6)$$

Partiendo de puntos igualmente espaciados, y considerando los campos aplicados en los métodos de Kurtz y col.[63] y Kamada y col.[51], es decir, campos dobles ($2F$) y triples ($3F$) en las direcciones i y j se obtuvieron las siguientes ecuaciones para β :

$$\beta_{ij} = \frac{1}{F_i^2 F_j} \begin{bmatrix} 0, 21[E(-2F_j) - E(2F_j)] - 1, 66[E(-F_j) - E(F_j)] \\ +6, 94 \times 10^{-3}[E(-2F_i, -2F_j) - E(-2F_i, 2F_j) \\ +E(2F_i, -2F_j) - E(-2F_i, 2F_j)] \\ -5, 56 \times 10^{-2}[E(-2F_i, -F_j) - E(-2F_i, F_j) \\ +E(2F_i, -F_j) - E(-2F_i, F_j)] \\ -0, 11[E(-F_i, -2F_j) - E(-F_i, 2F_j) \\ +E(F_i, -2F_j) - E(-F_i, 2F_j)] \\ +0, 89[E(-F_i, -F_j) - E(-F_i, F_j) \\ +E(F_i, -F_j) - E(-F_i, F_j)] \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

$$\beta_{ij} = \frac{1}{F_i^2 F_j} \left[\begin{array}{l} -4,54 \times 10^{-4}[E(-3F_j) - E(3F_j)] \\ +0,41[E(-2F_j) - E(2F_j)] - 2,04[E(-F_j) - E(F_j)] \\ +1,85 \times 10^{-4}[E(-3F_i, -3F_j) - E(-3F_i, 3F_j) \\ +E(3F_i, -3F_j) - E(-3F_i, 3F_j)] \\ -1,67 \times 10^{-3}[E(-3F_i, -2F_j) - E(-3F_i, 2F_j) \\ +E(3F_i, -2F_j) - E(-3F_i, 2F_j)] \\ +8,33 \times 10^{-3}[E(-3F_i, -F_j) - E(-3F_i, F_j) \\ +E(3F_i, -F_j) - E(-3F_i, F_j)] \\ -2,50 \times 10^{-3}[E(-2F_i, -3F_j) - E(-2F_i, 3F_j) \\ +E(2F_i, -3F_j) - E(-2F_i, 3F_j)] \\ +2,25 \times 10^{-2}[E(-2F_i, -2F_j) - E(-2F_i, 2F_j) \\ +E(2F_i, -2F_j) - E(-2F_i, 2F_j)] \\ -0,11[E(-2F_i, -F_j) - E(-2F_i, F_j) \\ +E(2F_i, -F_j) - E(-2F_i, F_j)] \\ +2,50 \times 10^{-3}[E(-F_i, -3F_j) - E(-F_i, 3F_j) \\ +E(F_i, -3F_j) - E(-F_i, 3F_j)] \\ -0,22 \times 10^{-2}[E(-F_i, -2F_j) - E(-F_i, 2F_j) \\ +E(F_i, -2F_j) - E(-F_i, 2F_j)] \\ +1,12[E(-F_i, -F_j) - E(-F_i, F_j) \\ +E(F_i, -F_j) - E(-F_i, F_j)] \end{array} \right] \quad (4.8)$$

Con el mismo procedimiento se obtuvieron las ecuaciones para la segunda hiperpolarizabilidad para ambos campos:

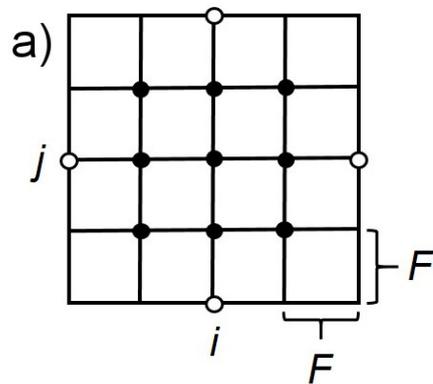
$$\gamma_{ijj} = \frac{1}{F_i^2 F_j^2} \left[\begin{array}{l} 6,25E(0) + 0,21[E(2F_i) + E(-2F_i) + E(2F_j) \\ +E(-2F_j)] - 3,33[E(F_i) + E(-F_i) + E(F_j) \\ +E(-F_j)] + 6,94 \times 10^{-3}[E(-2F_i, -2F_j) \\ +E(-2F_i, 2F_j) + E(2F_i, -2F_j) + E(-2F_i, 2F_j)] \\ -0,11[E(-2F_i, -F_j) + E(-2F_i, F_j) + E(2F_i, -F_j) \\ +E(-2F_i, F_j) + [E(-F_i, -2F_j) + E(-F_i, 2F_j) \\ +E(F_i, -2F_j) + E(-F_i, 2F_j)] + 1,78[E(-F_i, -F_j) \\ +E(-F_i, F_j) + E(F_i, -F_j) + E(-F_i, F_j)] \end{array} \right] \quad (4.9)$$

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{F_i^2 F_j^2} \left[\begin{aligned} &7,42E(0) - 3,02 \times 10^{-2}[E(-3F_j) + E(3F_j) \\ &+ E(-3F_i) + E(3F_i)] + 0,41[E(-2F_j) + E(2F_j) \\ &+ E(-2F_i) + E(2F_i)] - 4,08[E(-F_j) + E(F_j) \\ &+ E(-F_i) + E(F_i)] + 1,23 \times 10^{-4}[E(-3F_i, -3F_j) \\ &+ E(-3F_i, 3F_j) + E(3F_i, -3F_j) + E(-3F_i, 3F_j)] \\ &- 1,67 \times 10^{-3}[E(-3F_i, -2F_j) + E(-3F_i, 2F_j) \\ &+ E(3F_i, -2F_j) + E(-3F_i, 2F_j) - E(-2F_i, -3F_j) \\ &- E(-2F_i, 3F_j) - E(2F_i, -3F_j) - E(-2F_i, 3F_j)] \\ &+ 1,67 \times 10^{-2}[E(-3F_i, -F_j) + E(-3F_i, F_j) \\ &+ E(3F_i, -F_j) + E(-3F_i, F_j) - E(-F_i, -3F_j) \\ &- E(-F_i, 3F_j) - E(F_i, -3F_j) - E(-F_i, 3F_j)] \\ &+ 2,25 \times 10^{-2}[E(-2F_i, -2F_j) + E(-2F_i, 2F_j) \\ &+ E(2F_i, -2F_j) + E(-2F_i, 2F_j)] - 0,22[E(-2F_i, -F_j) \\ &+ E(-2F_i, F_j) + E(2F_i, -F_j) + E(-2F_i, F_j) \\ &+ E(-F_i, -2F_j) + E(-F_i, 2F_j) + E(F_i, -2F_j) \\ &+ E(-F_i, 2F_j)] + 2,25[E(-F_i, -F_j) - E(-F_i, F_j) \\ &+ E(F_i, -F_j) - E(-F_i, F_j)] \end{aligned} \right] \quad (4.10)$$

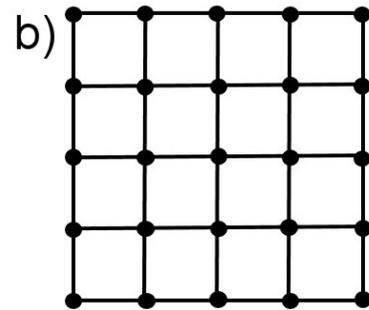
Las ecuaciones mostradas anteriormente no son únicas. La generalización de la ecuación 4.1 permite la obtención de ecuaciones particulares para la precisión y exactitud deseada.

Las diferencias entre las ecuaciones presentadas en este trabajo y las ecuaciones de Kurtz y col.[63], y Kamada y col.[51], radican esencialmente en la distribución de la rejilla. La Figura 4.1 muestra las diferentes configuraciones de rejilla para las ecuaciones de Kurtz y col.[63] (Fig. 4.1a) y para la Ecs. 4.7 y 4.9 (Fig. 4.1b). En este orden de ideas, la misma figura muestra las rejillas correspondiente a la Ecuación de Kamada y col.[51] (Fig. 4.1c), y la obtenida en este trabajo para campos triples – ver Ecs. 4.8 y 4.10, y Fig. 4.1d.

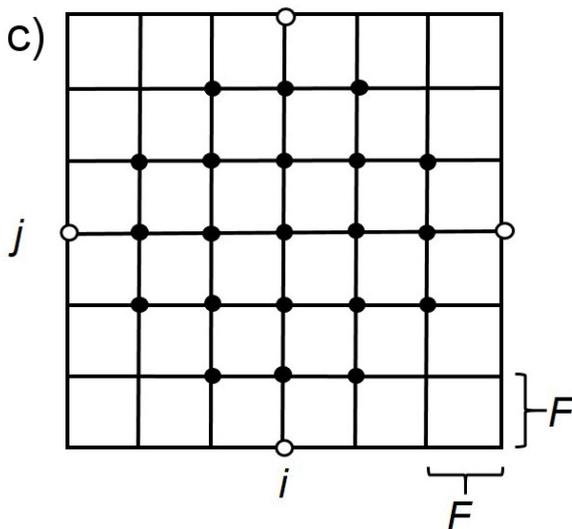
Cada configuración contiene un error asociado al truncamiento en la serie de Taylor. Por ejemplo, las componentes axiales de las hiperpolarizabilidades en las ecuaciones de Kurtz y col.[63], tienen un error de truncamiento asociado proporcional a $O(F^2)$, como se puede observar en la segunda columna de la Tabla 3.1. Mientras que en las ecuaciones de Kamada y col.[51], el error es proporcional a $O(F^4)$ [34].



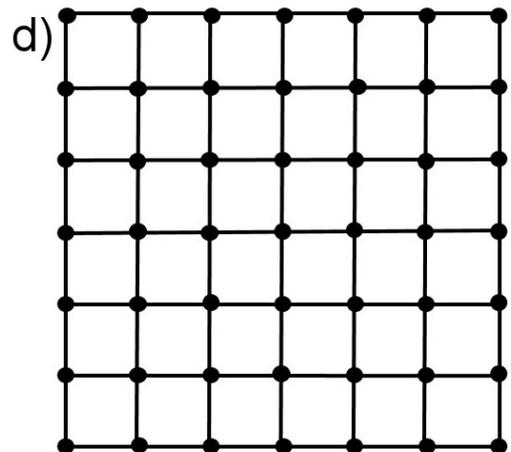
Kurtz y col.



Campo 2F



Kamada y col.



Campo 3F

Figura 4.1: Configuraciones de rejilla para los diferentes esquemas de campo finito

En el caso de las componentes axiales el error asociado es la suma de los errores asociados a las componentes axiales. Es decir, en el esquema de las diferencias finitas, una derivada parcial se obtiene combinando las derivadas unidimensionales[33, 24]:

$$\frac{\partial^{m+n}}{\partial x^m \partial y^n} = \frac{\partial^m}{\partial x^m} \left(\frac{\partial^n}{\partial y^n} \right) \quad (4.11)$$

donde m, n es el orden de las derivadas, y x, y las variables.

De acuerdo con esto, el error asociado se propaga como la suma de los errores de

las derivadas unidimensionales[33, 66]. Siguiendo este esquema, las ecuaciones 3.6 y 3.7 tienen un error de truncamiento asociado de $O(F_i + F_j)$ (Kurtz y col.[63]), y las ecuaciones 3.11 y 3.13 de $O(F_i^2 + F_j^2)$ – Kamada y col[51]. En este punto se refleja una diferencia de un orden de magnitud entre las componentes axiales y no axiales para cada esquema. Esta diferencia provoca un desbalance en la incertidumbre de las cantidades susceptibles de ser comparadas con el experimento. Por ejemplo, para la comparación con los experimentos de HRS, el cálculo de β_{HRS}^2 (Ec. 2.11) requiere el cálculo de $\langle \beta_{zzz}^2 \rangle$ y $\langle \beta_{xzz}^2 \rangle$ definidos por las Ecs. 2.12 y 2.13. Ambas ecuaciones contienen una mezcla de componentes axiales y no-axiales. En consecuencia, el error asociado está dominado por la contribución del término no-axial que es un orden de magnitud mayor. En este sentido, se está realizando un esfuerzo innecesario en el cálculo de la magnitud axial. Por el contrario, las ecuaciones obtenidas en este trabajo mantienen un balance en los errores de truncamiento, así el error asociado es el mismo para las componentes axiales como las no axiales.

4.2. Implementación de las Nuevas Ecuaciones

Una vez establecida la precisión en los valores que se requiere, el principal inconveniente está centrado en la obtención de los coeficientes para la ecuación generalizada. Debido a esto, en este trabajo se implementó un algoritmo para la la obtención de los mismos. Los trabajos de Li[68] y Albardaneh y col.[51], plantean las ecuaciones generalizadas para la obtención de las ecuaciones particulares pero no proveen los algoritmos claros para ello. Sin embargo, Li[67] publicó en la internet una subrutina en Fortran 77 para el cálculo de los coeficientes para derivadas unidimensionales.

En este trabajo, se codificaron las rutinas para obtener los coeficientes de las derivadas unidimensionales y parciales. Para ello se tomó como punto de partida el algoritmo planteado por Li[68, 51] y se adaptó para las ecuaciones de Albardaneh [51] y, de esta forma, calcular derivadas parciales. El mismo se codificó en lenguaje de programación Fortran 90, debido a la facilidad para codificar rutinas recursivas, que posibilita el cálculo de $q_{n,s,j}^m$. En el Algoritmo 1 se muestra el pseudocódigo del programa utilizado para calcular los coeficientes para las ecuaciones generalizadas.

El procedimiento mostrado es auxiliar para un programa creado en este trabajo para el cálculo de polarizabilidades en sistemas moleculares llamado **FFIELD 2.0**. El mismo es un *front-end* para el programa de cálculo mecanocuántico Gaussian [35].

Algorithm 1 Cálculo de $q_{n,s,k}^m$

```
1: procedure CALQ
2:    $n_{max} \leftarrow$  Número de puntos
3:    $m_{max} \leftarrow$  Máximo orden de la derivada
4:    $i, j, k, l \leftarrow$  iteradores
5:   for  $j = 0 \rightarrow 2n_{max}$  do
6:     if  $j = n_{max}$  then next
7:   Cálculo de la productoria:
8:      $b_i = 1$ 
9:     for  $k = 0 \rightarrow 2n_{max}$  do
10:      if  $k = n_{max} \parallel k = j$  then next
11:       $b_i = b_i(x_k - x_j)$ 
12:       $l_{++}$ 
13:       $index_l = k$ 
14:   Cálculo de a y q
15:     reservar memoria para el arreglo comb
16:     if  $m_{max} = 2n_{max}$  then
17:        $p = 1$ 
18:     else
19:       GEN(1,  $m_{max}$ ,  $n_{max}$ ,  $p$ )
20:        $a_i = (-1)^{m_{max}-1} m_{max}! p$ 
21:        $q_i = a_i / b_i x_j$ 
22:        $q_{n_{max}} = d_{n_{max}} + d_j$ 
23:   procedure GEN( $m, m_{max}, n_{max}, l$ )
24:      $n, i, k \leftarrow$  iteradores
25:     if  $m > (2n_{max} - m_{max})$  then
26:        $k = vec_{comb_1}$ 
27:       for  $i = 2 \rightarrow (2n_{max} - m_{max})$  do
28:          $k = kvec_{comb_i}$ 
29:        $l = l + k$ 
30:     else
31:       for  $n = 1 \rightarrow (2n_{max} - 1)$  do
32:         if  $m = 1 \parallel n > comb_{m-1}$  then
33:            $comb_m = n$ 
34:           GEN( $m + 1, m_{max}, n_{max}, l$ )
```

El programa lee una entrada para un cálculo de Gaussian 09, identifica el método, conjunto base, carga, multiplicidad y coordenadas atómicas. Con estos parámetros prepara las entradas para la aplicación de campos electromagnéticos en los diferentes ejes x , y y z , así como entre los ejes. Una vez obtenidas las entradas, **FFIELD 2.0** hace un llamado a sistema para ejecutar Gaussian 09 [35] con las entradas construidas por el mismo e igualmente es capaz de leer las salidas para la extracción de los valores necesarios. La finalidad es obtener la energía mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger, considerando el campo como una perturbación.

Los valores de energía alimentan las ecuaciones de campo finito y de diferencias finitas mencionadas en este trabajo, y que se implementaron en el algoritmo 1. A partir de allí se obtienen los valores de hiperpolarizabilidad axial y no-axial. Igualmente, el programa genera las cantidades susceptibles a ser comparadas con el experimento, β_v , β_{HRS} y γ_{ave} . El programa se codificó con el lenguaje de programación PERL, debido a la versatilidad que muestra el mismo para el manejo de variables tipo caracter, para el cual Fortran muestra diversas dificultades.

Capítulo 5

Hiperpolarizabilidad de Sistemas Moleculares

En la actualidad, hay una búsqueda incesante de materiales con propiedades ópticas no-lineales excepcionales. La naturaleza de las mismas permite que la respuesta óptica sea analizada a un nivel molecular. De esta manera, el diseño de los nuevos materiales escala hacia el cambio en las estructuras químicas que modifican la respuesta macroscópica.

De acuerdo con la literatura, las altas respuestas de segundo orden están asociadas a moléculas no-centrosimétricas con alta probabilidad de transferencia de carga intra- o intermolecular. Los sistemas moleculares que tienen estas características poseen un grupo químico que acepta densidad electrónica y otro que dona densidad electrónica, unido por un conjunto de enlaces π alternados, conocidos como sistemas *push-pull* [95]. En términos físicos, la transferencia de carga representa un cambio de estado virtual relacionados con las bandas de valencia y la de conducción.

La búsqueda de nuevos materiales desde una perspectiva molecular se ha centrado en la modificación de las estructuras químicasceptoras o donadoras, así como el sistema de enlaces π . Por ejemplo, Cheng y col.[21], tomó un esqueleto de benceno y sustituyó en las posiciones 1 y 4 por grupos donadores y aceptores. La Figura 5.1 muestra el diseño general de las moléculas. La estructura muestra la especie química donadora Y y la aceptora X unidos por el sistema conjugado puente, en la parte superior es benceno y la parte inferior el estilbenceno. En el trabajo los autores evalúan el efecto del sistema conductor, X y Y sobre β y γ determinados experimentalmente

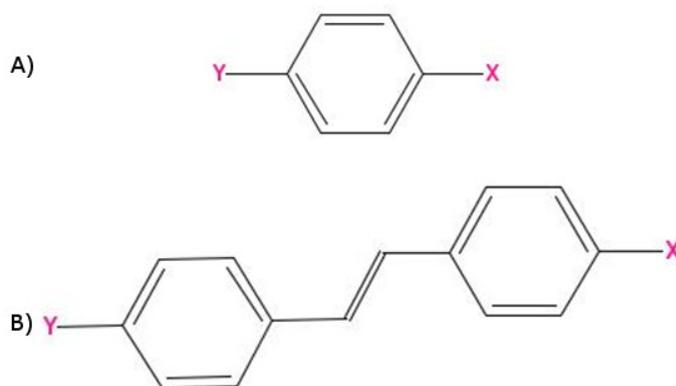


Figura 5.1: Esqueleto molecular de las moléculas estudiadas por Cheng y col.[21]: A) fenilo B) 4,4'-estilbeno. Los sustituyentes X son $-\text{NH}_2$ u $-\text{OH}$ como grupos donadores de densidad electrónica, y los sustituyentes Y son $-\text{NO}_2$ o $-\text{CN}$ como aceptores

por EFISHG.

Muchos de los sistemas estudiados por Cheng y col.[21], han servido como moléculas modelos para evaluar el desempeño de los métodos teóricos. Por ejemplo, Soscún y col.[88], y Urdaneta y col.[94], exploraron la exactitud de diferentes funcionales para la predicción de NLO de *para*-nitroanilina y *para*-nitrofenol. Basados en esto, en este trabajo se consideraron un conjunto de 4 moléculas derivadas del trabajo de Cheng y col.[21], 2 con el esqueleto fenilo y 2 con el esqueleto estilbeno. Se examinó como grupos donadores $-\text{NH}_2$ y $-\text{OH}$, y grupos aceptores $-\text{NO}_2$ y $-\text{CN}$.

5.1. Detalles Computacionales

Las moléculas se ubicaron en los ejes coordenados de acuerdo con el orden de prioridad dado por su simetría, como se muestra en la Figura 5.2. El origen del sistema de coordenadas coincide con el centro de masa de la molécula. El cálculo de las propiedades ópticas requiere que la geometría molecular sea aproximadamente igual a la geometría experimental de la molécula. Para ello se realizó una optimización de energía con respecto a las variables geométricas (distancias y ángulos de enlace). En el procedimiento se calculan los valores de las variables geométricas que representa un mínimo en la superficie de energía potencial.

La energía se calculó resolviendo las ecuaciones de Kohn y Sham, en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad, DFT.

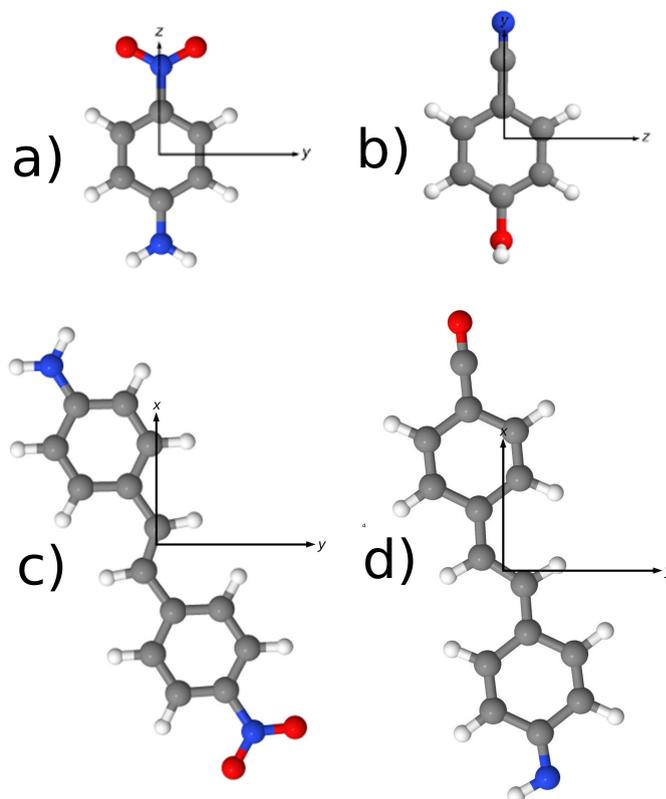


Figura 5.2: Orientación de las moléculas en el sistemas de coordenadas: a) *para*-nitro-anilina; b) *para*-ciano-fenol c) 4-amino-4'-nitro-estilbeno d) 4-ciano-4'-hidroxi-estilbeno. Los sustituyentes $-NH_2$ y $-OH$ como grupos donadores de densidad electrónica y los sustituyentes $-NO_2$ y $-CN$ son aceptores

Una de las vertientes en la predicción de hiperpolarizabilidades está relacionada con el método de cálculo. En los últimos años, la DFT ha mostrado ser una alternativa para sistemas de gran tamaño. Esto ha abierto un nuevo campo de investigación con relación a los funcionales más útiles para el cálculo. Los funcionales tradicionales, como el B3LYP, BLYP y PBE, tiende a sobreestimar los valores de hiperpolarizabilidades [103, 89].

Históricamente, el comportamiento asintótico en el potencial de intercambio-correlación fue señalado como responsable de esta sobreestimación. Sin embargo, Champagne y col., demostraron que el error de autointeracción en el potencial de intercambio provoca una sobredelocalización de la densidad electrónica, aumentando artificialmente la hiperpolarizabilidad [19]. Una de las soluciones consistió en la separación del operador bielectrónico como:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erfc}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erfc}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (5.1)$$

donde μ es un parámetro que determina la división. Los funcionales con estas características se conocen como "funcionales de rango separable", y se subdividen en funcionales con corrección de largo alcance y con atenuación coulombica [93, 6].

Otra vertiente intenta corregir la interacción no covalente entre los átomos incluyendo una ecuación empírica para el potencial de van der Waals [91]. La energía de Kohn y Sham carece del término de dispersión, en este sentido Grimme propone que la energía total es igual a la suma de la energía Kohn-Sham y la energía de dispersión (o van der Waals). El mismo autor establece que la energía de van der Waals viene dado por

$$E_{vdW} = \sum_i \sum_{j=i+1} \frac{C_6^{ij}}{r_{ij}^6} f_{dmp}(r_{ij}) \quad (5.2)$$

donde C son los coeficientes de dispersión y f_{dmp} es un factor de amortiguamiento. Esta corrección mostró ser eficiente en la predicción de la hiperpolarizabilidad de sistemas con interacción $\pi - \pi$ [90].

Recientemente ha ganado popularidad una familia de funcionales que se conocen generalmente como "Minnesota"[102]. Choluj, Kozłowska y Bartkowiak demostraron que los funcionales más recientes (M11-L y MNS12X) tienen buen desempeño para el cálculo de hiperpolarizabilidades [23]. Basados en lo anteriormente expuesto, se utilizaron los siguientes funcionales: (a) con corrección para largo alcance wB97[15], LC-wPBE[96] y HSEH1PBE[61]; (b) con corrección por atenuación coulombica, CAM-B3LYP.[99]; (c) con corrección por dispersión wB97XD[14]; (d) y la familia de funcionales de Thrun, M11, N12SX y MN12SX [102].

En todos los casos se calcularán las hiperpolarizabilidades de primer y segundo orden, obtenidas con (1) Ecuación de diferencias finitas de Kurtz y col.[63], (2) Ecuación de diferencias finitas de Kamada y col.[51], y (3) con el conjunto de ecuaciones deducidas en este trabajo. Los cálculos se realizaron con el programa Gaussian 09 [35]. Se utilizó el conjunto base 6-311++g(3d,3p). El programa mencionado utiliza el algoritmo DIIS (acrónimo de *Direct Inversion on Iterative Space*) para la solución del campo autoconsistente (SCF, siglas en inglés de *Self-Consistent Field*) con un criterio de convergencia de $1,0 \times 10^{-8}$ en la raíz cuadrática media de la matriz densidad y

$1,0 \times 10^{-6}$ en la energía para la optimización de la geometría. Para el cálculo de las propiedades ópticas los criterios fueron $1,0 \times 10^{-12}$ y $1,0 \times 10^{-10}$ para la raíz cuadrática media de la matriz densidad y la energía, respectivamente. La rejilla utilizada para las integrales bielectrónicas fue de 99 capas radiales y 590 puntos angulares (Int=ultrafine).

La búsqueda de la estructura optimizada se llevó a cabo mediante el algoritmo GDIIS (acrónimo de *Geometrical Direct Inversion on Iterative Space*). Los criterios de convergencia fueron $1,5 \times 10^{-5}$ en fuerza máxima y 1×10^{-5} para su raíz cuadrática media, 6×10^{-5} y 4×10^{-5} para el máximo desplazamiento y la su raíz cuadrática media del mismo. Estos valores corresponden a la opción opt=tight, del programa Gaussian 09 [35].

5.2. Primera Hiperpolarizabilidad de Moléculas Orgánicas

La Tabla 5.1 muestra los resultados de las componentes del tensor de hiperpolarizabilidad calculados con las ecuaciones 3.3, 3.10 y para campos igual a $4F$ para la molécula *para*-nitroanilina. Al aumentar la magnitud del campo aplicado las componentes axiales disminuyen, al igual que las componentes no-axiales pero en menor proporción. Una comparación entre los funcionales muestran el siguiente orden: M11 < wB97 < wB97XD < CAM-B3LYP < MN12SX < HSEH1PBE < N12SX. El funcional LC-wPBE mostró un comportamiento atípico. Los resultados revelaron un comportamiento *quasi*-esférico de la respuesta electrónica, que no se observa experimentalmente. Esto demuestra una mala descripción de la densidad electrónica por el mencionado funcional, debido a una notoria sobreestimación de los valores no axiales.

La diferencia entre los resultados de β_{XXZ} y β_{YYZ} con método de Kurtz y col.[63], y la rejilla $2F$ oscila entre 0.01 y 0.14%, mientras que los resultados de Kamada y col.[51], con respecto a $3F$ está en el rango de 0.004 a 0.068%. El menor efecto se observó con el funcional wB97, mientras que CAM-B3LYP mostró la mayor diferencia.

La molécula de *para*-nitroanilina se ha estudiado profundamente desde el punto de vista experimental, y teórico. Existen numerosos reportes de las NLO de la misma,

Tabla 5.1: Componentes del tensor de primera hiperpolarizabilidad (β , au) de *para*-nitroanilina. Los funcionales se abreviaron como A: CAM-B3LYP, B: wB97, C: wB97XD, D: LC-wPBE, E: HSEH1PBE, F: M11, G: N12SX, H: MN12SX

Funcional ^a	A	B	C	D	E	F	G	H
Campo 2F								
β_{XXX}	0,0	0,0	-0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
β_{YYY}	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1
β_{ZZZ}	1504,6	1274,5	1319,6	1076,4	1638,8	1269,4	1670,2	1545,4
β_{XXY}	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,1	0,0	-0,2
β_{XXZ}	57,1	48,3	52,6	643,4	61,6	51,6	57,0	62,2
β_{YYZ}	127,5	118,5	120,6	878,8	134,3	125,4	136,4	156,2
β_{XYY}	0,0	0,0	0,1	-0,2	0,0	-0,1	0,0	0,0
β_{XZZ}	0,0	-0,1	0,0	-0,2	-0,1	0,0	0,0	0,0
β_{YZZ}	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,2
β_X	57,1	48,3	52,7	643,5	61,8	51,7;57,0	62,0	
β_Y	184,6	166,8	173,3	1522,3	195,8	177,0	193,4	218,5
β_Z	1632,1	1392,9	1440,4	1955,0	1773,1	1394,7	1806,6	1701,6
β_{tot}	1643,5	1403,7	1451,7	2560,0	1784,9	1406,9	1817,8	1716,6
Campo 3F								
β_{XXX}	0,0	0,0	-0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
β_{YYY}	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2
β_{ZZZ}	1503,9	1273,3	1318,6	966,7	1638,9	1268,5	1670,3	1545,3
β_{XXY}	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,1	0,0	-0,2
β_{XXZ}	57,1	48,3	52,6	769,0	61,6	51,6	57,1	62,2
β_{YYZ}	127,5	118,5	120,6	1141,5	134,2	125,4	136,4	156,2
β_{XYY}	0,0	0,0	0,2	-0,2	0,0	-0,1	0,0	0,0
β_{XZZ}	0,0	-0,1	0,1	-0,2	-0,1	0,0	0,0	0,0
β_{YZZ}	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,2
β_X	57,1	48,3	52,6	769,2	61,8	51,8	57,0	62,0
β_Y	184,6	166,8	173,3	1910,6	195,8	177,0	193,5	218,5
β_Z	1631,3	1391,8	1439,4	2108,0	1773,1	1393,7	1806,7	1701,5
β_{tot}	1642,7	1402,6	1450,7	2947,1	1785,0	1405,9	1817,9	1716,6
Campo 4F								
β_{XXX}	0,0	0,0	-0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
β_{YYY}	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2

Continúa en la próxima página

Tabla 5.1 – continuación de la página anterior

β_{ZZZ}	1503,5	1272,9	1318,2	882,8	1638,5	1268,1	1669,9	1544,9
β_{XXY}	0,0	0,0	0,1	-0,1	0,3	0,2	0,0	-0,2
β_{XXZ}	57,0	48,3	52,6	849,3	61,5	51,6	57,1	62,2
β_{YYZ}	127,5	118,5	120,6	1317,4	134,2	125,3	136,4	156,2
β_{XYY}	0,0	0,0	0,2	-0,2	0,0	-0,1	0,0	0,0
β_{XZZ}	0,0	-0,1	0,1	-0,2	-0,1	0,0	0,0	0,0
β_{YZZ}	0,0	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	-0,2
β_X	57,0	48,3	52,6	849,5	61,8	51,8	57,0	62,0
β_Y	184,5	166,8	173,2	2166,9	195,7	177,0	193,5	218,6
β_Z	1630,9	1391,4	1439,0	2200,0	1772,7	1393,3	1806,3	1701,1
β_{tot}	1642,3	1402,2	1450,4	3202,7	1784,5	1405,5	1817,5	1716,2
Kurtz								
β_{XXX}	0,0	0,0	-0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
β_{YYY}	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1
β_{ZZZ}	1504,6	1274,5	1319,6	1076,4	1638,8	1269,4	1670,2	1545,4
β_{XXY}	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	-0,1
β_{XXZ}	57,2	48,3	52,7	409,2	61,6	51,7	57,0	62,2
β_{YYZ}	127,6	118,5	120,7	470,9	134,3	125,5	136,4	156,3
β_{XYY}	0,0	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
β_{XZZ}	0,0	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
β_{YZZ}	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1
β_X	57,2	48,3	52,7	409,3	61,7	51,8	57,0	62,1
β_Y	184,8	166,8	173,4	880,1	195,9	177,2	193,4	218,6
β_Z	1632,2	1393,0	1440,3	1547,1	1773,1	1394,8	1806,6	1701,6
β_{tot}	1643,6	1403,7	1451,7	1826,4	1785,0	1407,0	1817,8	1716,8
Kamada								
β_{XXX}	0,0	0,0	-0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
β_{YYY}	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2
β_{ZZZ}	1503,9	1273,3	1318,6	966,7	1638,9	1268,5	1670,3	1545,3
β_{XXY}	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,1	0,0	-0,2
β_{XXZ}	57,1	48,3	52,6	643,4	61,6	51,6	57,0	62,2
β_{YYZ}	127,5	118,5	120,6	878,8	134,3	125,4	136,4	156,2
β_{XYY}	0,0	0,0	0,1	-0,2	0,0	-0,1	0,0	0,0
β_{XZZ}	0,0	-0,1	0,0	-0,2	-0,1	0,0	0,0	0,0

Continúa en la próxima página

Tabla 5.1 – continuación de la página anterior

β_{YZZ}	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,2
β_X	57.1	48.3	52.6	643.6	61.8	51.7	57.0	62.0
β_Y	184,6	166,8	173,3	1522,4	195,8	177,0	193,4	218,5
β_Z	1631,4	1391,8	1439,3	1845,3	1773,1	1393,8	1806,7	1701,5
β_{tot}	1642,8	1402,6	1450,7	2477,3	1785,0	1405,9	1817,9	1716,6
Valores de la literatura: Teóricos y Experimentales								
β_{ZZZ}	2109,1 ^b	2017,7 ^c	1759,3 ^d	1646,6 ^e	2033,2 ^f			
β_{XXZ}	-61,6	-62,2	-54,5	-51,4	-55,7			
β_{YYZ}	-64,8	-63,8	-117,7	-105,4	-236,9			
β_Z	1982,7	1891,7	1587,1	1489,8	1740,6	1565 ^g	1648 ⁱ	1787 ^h

^aau: unidades atómicas. 1 au = $3.20636157(14) \times 10^{-53} C^3 m^3 J^{-2}$

^bMP2/6-311++g(3d,3p), Referencia [88]

^dCCSD/aug-cc-pVTZ, Referencia [40]

^eMP4/6-311++g(3d,3p), Referencia [94]

^fCAM-B3LYP/6-311++g(3d,3p), Referencia [94]

^fCAM-B3LYP/6-311++g(3d,3p), Referencia [94]

^gPBE/límite del conjunto base, Referencia [100]

^hEFISH, Referencia [49]

ⁱRPBE, Referencia [100]

y se muestran en la Tabla 5.1 los más relevantes. Al comparar estos resultados, se observó que los resultados presentados en este trabajo tienden a subestimar los valores típicos obtenidos con DFT, tanto para las componentes axiales como no-axiales. Sin embargo, están muy cercanos a los valores *ab initio*, es decir MP4[94] y CCSD[40], aceptados como referencia comparativa para los cálculos teóricos.

Los valores MP2 y MP4, reportado por Urdaneta y col.[94], con el mismo conjunto base que se utilizó en este trabajo, están sobrestimados. Este comportamiento posiblemente es el resultado de la aplicación de campos altos (0.005 ua) por parte de Urdaneta y col.[94], que pueden provocar la aparición de estados electrónicos cercanos y diferentes al estado fundamental. Los métodos que tienen un mejor desempeño vienen dados por los funcionales HSEH1PBE y N12SX con un error relativo con respecto al valor CCSD/aug-cc-pVTZ[40] de 5.1 y 6.9 %, respectivamente.

Las componentes no-axiales de la hiperpolarizabilidad mostraron comportamientos similares a los valores reportados para métodos *ab initio*, es decir, $\beta_{ZZZ} > \beta_{YYZ} > \beta_{XXZ}$. Los reportes basados en DFT revelan que la respuesta en los ejes *XZ* es igual a la respuesta *YZ*. Esto revela simetría en la densidad electrónica de los ejes

Tabla 5.2: Componentes del tensor de primera hiperpolarizabilidad (β , au) de *para*-cianofenol. Los funcionales se abreviaron como A: CAM-B3LYP, B: wB97, C: wB97XD, D: LC-wPBE, E: HSEH1PBE, F: M11, G: N12SX, H: MN12SX

Funcional ^a	A	B	C	D	E	F	G	H
Campo 2F								
β_{XXX}	-9,4	-8,6	-9,2	-81,8	-9,7	-7,8	-9,1	-10,3
β_{YYY}	-286,7	-284	-282,2	-455,1	-284,8	-279,1	-287,6	-231,9
β_{ZZZ}	0	0	0	0	0	0	0	0
β_{XXY}	-6,2	-5,4	-6,2	601,4	-6,5	-3,5	-7,4	-12,9
β_{XXZ}	-0,1	0	0	0	0	0,1	0	0
β_{YYZ}	0	0,1	0	0	0	0,1	0	0
β_{XYY}	10,7	7,3	8,4	215,6	13,2	8,8	14,5	22
β_{XZZ}	4,6	4	4,3	-116	4,9	4	4,5	4,9
β_{YZZ}	-38,2	-37,5	-38,1	394,8	-40,4	-36,7	-39,2	-43,5
β_X	-15,7	-14,0	-15,4	519,6	-16,1	-11,2	-16,5	-23,3
β_Y	-286,8	-283,9	-282,2	-455,1	-284,8	-278,9	-287,6	-231,9
β_Z	10,6	7,4	8,4	215,6	13,2	8,8	14,5	22,0
β_{tot}	287,5	284,3	282,8	723,6	285,5	279,3	288,4	234,1
Campo 3F								
β_{XXX}	-9,4	-8,6	-9,3	-169	-9,7	-7,9	-9,1	-10,4
β_{YYY}	-286,7	-283,9	-282,2	-607,7	-284,8	-279	-287,6	-232
β_{ZZZ}	0	0	0	-0,1	-0,1	0	0	0
β_{XXY}	-6,2	-5,4	-6,2	744,5	-6,4	-3,5	-7,4	-12,9
β_{XXZ}	-0,1	0	0	0	0	0,1	0	0
β_{YYZ}	0	0,1	0	0	0	0,1	0	0
β_{XYY}	10,6	7,3	8,4	248	13,2	8,8	14,5	22
β_{XZZ}	4,6	4	4,2	-143,9	5	4	4,4	4,8
β_{YZZ}	-38,2	-37,4	-38,1	512,8	-40,4	-36,7	-39,1	-43,4
β_X	-15,7	-14,0	-15,4	575,5	-16,1	-11,3	-16,5	-23,3
β_Y	-286,8	-283,8	-282,2	-607,7	-284,7	-278,8	-287,6	-232,0
β_Z	10,6	7,4	8,4	247,9	13,1	8,9	14,6	22,0
β_{tot}	287,4	284,2	282,7	872,9	285,4	279,2	288,4	234,2
Campo 4F								
β_{XXX}	-9,4	-8,7	-9,3	-222	-9,8	-8,1	-9,2	-10,5
β_{YYY}	-286,4	-283,7	-282	-740,3	-284,6	-278,8	-287,4	-231,8

Continúa en la próxima página

Tabla 5.2 – continuación de la página anterior

β_{ZZZ}	0	0	0	-0,1	-0,2	0	0	0
β_{XXY}	-6,2	-5,3	-6,1	841,5	-6,4	-3,5	-7,4	-12,9
β_{XXZ}	-0,1	0	0	0,1	0,1	0,1	0	0
β_{YYZ}	0	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0	0
β_{XYY}	10,6	7,3	8,5	265,4	13,2	8,9	14,6	22
β_{XZZ}	4,6	4	4,2	-160,5	5	4,1	4,4	4,8
β_{YZZ}	-38,2	-37,4	-38,1	597,1	-40,4	-36,7	-39,1	-43,4
β_X	-15.8	-14.0	-15.5	619.5	-16.1	-11.4	-16.6	-23.4
β_Y	-286.6	-283.6	-281.9	-740.1	-284.4	-278.5	-287.4	-231.8
β_Z	10.6	7.4	8.5	265.3	13.1	9.0	14.6	22.0
β_{tot}	287.2	284.0	282.5	1001.0	285.2	278.9	288.2	234.0
Kurtz								
β_{XXX}	-9,4	-8,6	-9,2	-81,8	-9,7	-7,8	-9,1	-10,3
β_{YYY}	-286,7	-284	-282,2	-455,1	-284,8	-279,1	-287,6	-231,9
β_{ZZZ}	0	0	0	0	0	0	0	0
β_{XXY}	-6,2	-5,5	-6,3	361,2	-6,5	-3,4	-7,5	-13
β_{XXZ}	-0,1	0	0	0	0	0	0	0
β_{YYZ}	0	0,1	0	0	0	0,1	0	0
β_{XYY}	10,7	7,3	8,4	143,2	13,2	8,6	14,5	21,9
β_{XZZ}	4,6	4	4,3	-66,5	4,9	3,8	4,5	4,9
β_{YZZ}	-38,2	-37,6	-38,2	215,2	-40,5	-36,6	-39,2	-43,5
β_X	-15.7	-14.1	-15.5	279.4	-16.2	-11.2	-16.5	-23.3
β_Y	-286.8	-283.9	-282.2	-455.1	-284.8	-279.0	-287.6	-231.9
β_Z	10.7	7.3	8.4	143.2	13.1	8.7	14.5	21.9
β_{tot}	287.4	284.4	282.8	553.0	285.6	279.4	288.4	234.1
Kamada								
β_{XXX}	-9,4	-8,6	-9,3	-169	-9,7	-7,9	-9,1	-10,4
β_{YYY}	-286,7	-283,9	-282,2	-607,7	-284,8	-279	-287,6	-232
β_{ZZZ}	0	0	0	-0,1	-0,1	0	0	0
β_{XXY}	-6,2	-5,4	-6,2	601,4	-6,5	-3,5	-7,4	-12,9
β_{XXZ}	-0,1	0	0	0	0	0,1	0	0
β_{YYZ}	0	0,1	0	0	0	0,1	0	0
β_{XYY}	10,7	7,3	8,4	215,6	13,2	8,8	14,5	22
β_{XZZ}	4,6	4	4,3	-116	4,9	4	4,5	4,9

Continúa en la próxima página

Tabla 5.2 – continuación de la página anterior

β_{YZZ}	-38,2	-37,5	-38,1	394,8	-40,4	-36,7	-39,2	-43,5
β_X	-15.7	-14.0	-15.4	432.4	-16.1	-11.3	-16.5	-23.3
β_Y	-286.8	-283.8	-282.2	-607.7	-284.7	-278.8	-287.6	-232.0
	219,9 ^b							
β_Z	10.6	7.4	8.4	215.5	13.1	8.8	14.5	22.0
β_{tot}	287.4	284.3	282.7	776.4	285.5	279.2	288.4	234.2

^aau: unidades atómicas. 1 au = $3.20636157(14) \times 10^{-53} C^3 m^3 J^{-2}$

^bEFISH, Referencia [22]

mencionados. La simetría C_{2v} de la *para*-nitroanilina, sugiere un comportamiento similar al mostrado por los resultados *ab-initio*, y los reportados en este trabajo.

El resultado experimental reportado en la bibliografía se basa en EFISH [49]. El autor reporta el valor de $\beta_{||}$, que para una molécula orientada con el momento dipolar tiene la siguiente forma:

$$\beta_{||} = \frac{3}{5}\beta_Z \quad (5.3)$$

donde β_Z se calcula a partir de la ecuación 2.9. De esta manera, el valor de β_Z obtenido a partir del valor de $\beta_{||}$ es 1787 ± 73 ua, como se muestra en la Tabla 5.1. Según este valor, el mejor desempeño se obtuvo para los funcionales HSEH1PBE y N12SX, con 0,8 y -1,1 % respectivamente. Garza y col.[38], compararon una serie de funcionales corregidos por largo alcance para la evaluación de la hiperpolarizabilidad. El autor concluye que los funcionales HSE, genera resultados comparables con el valor de referencia CCSD. Los resultados obtenidos en este trabajo soportan las conclusiones de Garza y col.[38] Es necesario resaltar que, hasta donde se tiene conocimiento, este trabajo reporta el primer valor de hiperpolarizabilidad de *para*-nitroanilina con el funcional N12SX.

El *para*-cianofenol no se ha calculado teóricamente, y la medida experimental que existe se realizó con el *para*-metoxi-ciano-fenilo. Este último es equivalente al primero, sólo se sustituye el hidrógeno por un grupo metilo. El comportamiento de las componentes axiales y no-axiales de la primera hiperpolarizabilidad sigue el patrón observado para la *para*-nitroanilina — ver Tabla 5.2. Sin embargo, la dirección de la respuesta frente al campo es distinta a la molécula predecesora. En este caso, el

momento dipolar se orienta hacia el eje y , por tanto, la respuesta mayoritaria se espera en esa dirección. Existe una respuesta importante en x , debido al flujo de densidad electrónica a lo largo del anillo. A partir de estos resultados, observamos que la eficiencia de este material para la respuesta no lineal de primer orden es un orden de magnitud más baja que para la *para*-nitroanilina.

Al comparar los resultados obtenidos en este trabajo, con los obtenidos por Cheng y col.[22], se obtuvieron errores relativos entre 5,5 y 30 %. El mejor desempeño se observó para el funcional MN12SX. Es necesario acotar que se excluyó el resultado LC-wPBE debido a inconsistencia en los resultados de las componentes no-axiales. El resto de los funcionales mostraron comportamientos similares. Estas altas diferencias se deben principalmente al efecto del grupo metilo. En segundo lugar, la orientación molecular frente al momento dipolar.

El 4-amino-4'-nitro-*trans*-estilbena resulta equivalente a la *para*-nitroanilina, sólo que se aumenta la distancia entre los grupos donadores y aceptores mediante un esqueleto conductor basado en estilbena. La conjugación presente en este fragmento permite la fácil conducción electrónica, que es similar a la banda de conducción en los sólidos.

La orientación molecular no está alineada con el momento dipolar, por lo tanto la respuesta de esta molécula está dividida entre los ejes x y y , pero con un mayor aporte del primero – ver Fig. 5.2. Para el caso de esta molécula se observó un efecto significativo del campo aplicado sobre el valor de la primera hiperpolarizabilidad axial, como se observa en la Tabla 5.3. En la polarizabilidad no-axial, solo es significativo el cambio de campo $1F$ (Kurtz y col.) a campos superiores.

Los valores experimentales reportados con EFISH muestran una subestimación de los resultados con DFT. La razón podría estar relacionada a la orientación molecular para el cálculo. Al comparar con β_{XXX} se obtienen errores relativos entre 20 y 75 %. Sin embargo, si la comparación se hace con el β_{tot} , donde se consideran todas las respuestas en todos los ejes el error se reduce al rango entre 3,5 y 70 %.

Nuevamente, los resultados N12SX y HSEH1PBE mostraron un desempeño óptimo con diferencias de 3,5 y 4,9 %, respectivamente. La última de las moléculas estudiadas en este trabajo mostró un comportamiento similar a su predecesora, en términos de la respuesta frente a los ejes. Esto es consecuencia de la orientación molecular, ya que se siguió el mismo criterio de alinearla mediante el centro de masa. La respuesta mayoritaria se observó en el eje X . Y por el contrario, la componente axial aumentó

Tabla 5.3: Componentes del tensor de primera hiperpolarizabilidad (β , au) de 4-amino-4'-nitro-*trans*-estilbeno. Los funcionales se abreviaron como A: CAM-B3LYP, B: wB97, C: wB97XD, D: LC-wPBE, E: HSEH1PBE, F: M11, G: N12SX, H: MN12SX

Funcional ^a	A	B	C	D	E	F	G	H
Campo 2F								
β_{XXX}	7646,8	4795,6	5277	4473,4	13556,4	5243,5	13759,9	12481,2
β_{YYY}	969	582,8	650,7	15,7	1734,2	634,3	1787,8	1590,5
β_{ZZZ}	0	0	0	-0,1	-0,1	-0,1	0	0,1
β_{XXY}	-4332,3	-2801,6	-3065,5	-1476,7	-7437,3	-3043	-7590,2	-6936,8
β_{XXZ}	-0,1	0,1	0,1	0,4	0,3	0,1	0	0
β_{YYZ}	0	-0,1	0	0,2	0,3	0,1	0	0,1
β_{XYY}	-2187,9	-1401,2	-1538,5	-2179,2	-3757,5	-1522,3	-3853,3	-3505,6
β_{XZZ}	61,1	48,4	54,4	-9,3	70,2	52,2	64,4	63,9
β_{YZZ}	35,9	29,1	32,5	444,2	39,5	32,2	36,3	39
β_X	3314,5	1994,1	2211,6	2997,1	6119,3	2200,6	6169,8	5544,4
β_Y	969,0	582,8	650,8	16,3	1734,8	634,4	1787,9	1590,6
β_Z	-2187,9	-1401,3	-1538,5	-2179,1	-3757,3	-1522,3	-3853,3	-3505,5
β_{tot}	4087,9	2506,0	2771,6	3705,6	7387,4	2750,0	7490,7	6749,7
Campo 3F								
β_{XXX}	7593,8	4767,5	5245,4	4165	13498	5212,1	13702,9	12415,6
β_{YYY}	967	581,7	649,7	-333,5	1731,9	633,2	1785,5	1587,8
β_{ZZZ}	0	0	0	-0,2	-0,2	-0,1	0	0,1
β_{XXY}	-4332,4	-2801,6	-3065,6	-1193,4	-7437	-3043	-7589,8	-6936,6
β_{XXZ}	-0,1	0,1	0,1	0,5	0,3	0	0	0
β_{YYZ}	0	-0,1	0	0,2	0,3	0,1	0	0,1
β_{XYY}	-2188	-1401,3	-1538,5	-2437,8	-3757,1	-1522,4	-3852,9	-3505,3
β_{XZZ}	61,1	48,4	54,3	-1,9	70,2	52,2	64,3	63,9
β_{YZZ}	35,9	29,2	32,5	556,6	39,4	32,3	36,3	39,1
β_X	3261,3	1966,0	2179,9	2972,0	6061,3	2169,2	6113,1	5478,9
β_Y	967,0	581,7	649,8	-332,8	1732,6	633,3	1785,5	1587,8
β_Z	-2188,0	-1401,4	-1538,6	-2437,7	-3756,9	-1522,4	-3852,9	-3505,1
β_{tot}	4044,5	2483,5	2746,2	3858,2	7338,7	2724,7	7443,3	6695,2
Campo 4F								
β_{XXX}	7593,8	4767,5	5245,4	3889,1	13495,1	5212,1	13699,7	12413,3

Continúa en la próxima página

Tabla 5.3 – continuación de la página anterior

β_{YYY}	966,8	581,4	649,5	-561,5	1731,7	633	1785,2	1587,4
β_{ZZZ}	0	0	0	-0,2	-0,2	-0,1	0	0,2
β_{XXY}	-4332,3	-2801,6	-3065,7	-1015,6	-7437	-3043	-7589,8	-6936,6
β_{XXZ}	-0,1	0,1	0,1	0,6	0,4	0	0	-0,1
β_{YYZ}	0,1	-0,1	0	0,2	0,4	0,1	0	0,1
β_{XYX}	-2188	-1401,4	-1538,5	-2616,1	-3757,1	-1522,4	-3852,9	-3505,3
β_{XZZ}	61	48,4	54,3	4,1	70,2	52,2	64,3	63,9
β_{YZZ}	35,9	29,2	32,5	633,3	39,4	32,3	36,3	39,2
β_X	3261,4	1966,0	2179,8	2874,1	6058,4	2169,2	6110,0	5476,6
β_Y	966,8	581,4	649,7	-560,7	1732,4	633,1	1785,2	1587,4
β_Z	-2188,0	-1401,5	-1538,6	-2616,1	-3756,9	-1522,4	-3852,9	-3505,1
β_{tot}	4044,5	2483,4	2746,1	3926,6	7336,2	2724,7	7440,7	6693,2
Kurtz								
β_{XXX}	7646,8	4795,6	5277	4473,4	13556,4	5243,5	13759,9	12481,2
β_{YYY}	969	582,8	650,7	15,7	1734,2	634,3	1787,8	1590,5
β_{ZZZ}	0	0	0	-0,1	-0,1	-0,1	0	0,1
β_{XXY}	-4347,9	-2809,9	-3074,8	-1987,8	-7454,8	-3052,4	-7607,5	-6956,3
β_{XXZ}	-0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0	0
β_{YYZ}	0	-0,1	0	0,1	0,2	0,1	0	0,1
β_{XYX}	-2200,1	-1407,7	-1545,9	-1793,9	-3770,9	-1529,7	-3866,6	-3520,6
β_{XZZ}	61,3	48,4	54,4	-6,4	70,2	52,3	64,4	63,9
β_{YZZ}	35,9	29,1	32,5	264	39,5	32,2	36,4	38,8
β_X	3298,9	1985,7	2202,2	2485,8	6101,7	2191,1	6152,4	55249
β_X	969,0	582,8	650,8	16,1	1734,5	634,4	1787,8	1590,5
β_X	-2200,1	-1407,8	-1545,9	-1793,9	-3770,9	-1529,7	-3866,6	-3520,5
β_X	4081,9	2502,9	2768,3	3065,6	7379,6	2746,6	7483,3	6741,6
Kamada								
β_{XXX}	7593,8	4767,5	5245,4	4165	13498	5212,1	13702,9	12415,6
β_{YYY}	967	581,7	649,7	-333,5	1731,9	633,2	1785,5	1587,8
β_{ZZZ}	0	0	0	-0,2	-0,2	-0,1	0	0,1
β_{XXY}	-4332,3	-2801,6	-3065,5	-1476,7	-7437,3	-3043	-7590,2	-6936,8
β_{XXZ}	-0,1	0,1	0,1	0,4	0,3	0,1	0	0
β_{YYZ}	0	-0,1	0	0,2	0,3	0,1	0	0,1
β_{XYX}	-2187,9	-1401,2	-1538,5	-2179,2	-3757,5	-1522,3	-3853,3	-3505,6

Continúa en la próxima página

Tabla 5.3 – continuación de la página anterior

β_{XZZ}	61,1	48,4	54,4	-9,3	70,2	52,2	64,4	63,9
β_{YZZ}	35,9	29,1	32,5	444,2	39,5	32,2	36,3	39
β_X	3261,4	1966,0	2180,0	2688,6	6060,9	2169,2	6112,7	5478,7
β_Y	967,0	581,7	649,8	-333,0	1732,4	633,3	1785,5	1587,8
β_Z	-2187,9	-1401,3	-1538,5	-2179,2	-3757,4	-1522,3	-3853,3	-3505,4
	7715,2 ^b							
β_{tot}	4044,6	2483,4	2746,2	3476,8	7338,6	2724,7	7443,2	6695,2

^aau: unidades atómicas. 1 au = $3.20636157(14) \times 10^{-53} C^3 m^3 J^{-2}$

^bEFISH, Referencia [22]

al pasar de una intensidad de $2F$ a $3F$, y se mantuvo prácticamente constante a partir de allí. Las componentes no-axiales no presentaron cambios significativos frente a la intensidad del campo.

Con relación al desempeño de los funcionales con respecto al valor experimental reportado[22], esta molécula mostró un comportamiento atípico al observado con las anteriores. Los errores relativos van desde 7 a 30 %, siendo en este caso el funcional CAM-B3LYP el de mejor desempeño.

Todos estos resultados muestran que el método de diferencias finitas es capaz de reproducir los valores experimentales de la primera hiperpolarizabilidad. Sin embargo, los resultados son sensibles a la selección de la ecuación al valor del campo aplicado. Las componentes axiales cambian en aproximadamente 0.01 % al aumentar el tamaño de la plantilla para el cálculo (intensidad de campo). esto se cumple para las moléculas de menor tamaño, puesto que en las moléculas de mayor tamaño esta diferencia es mayor al 1 %. Por otro lado, las componentes no-axiales se mantienen aproximadamente constantes.

La ecuación correspondiente a campos $4F$, contiene un menor error de truncamiento, sin embargo, esto implica un mayor número de cálculos. En consecuencia, para moléculas de tamaño mediano – como *para*-nitroanilina y *para*-cianofenol – la ecuación con intensidades hasta $2F$ para las componentes axiales y la Ec. 4.7 para las no-axiales, ofrecen un excelente compromiso entre exactitud, y esfuerzo computacional, además de la homocedasticidad discutida en el capítulo anterior. Para moléculas de mayor tamaño, la ecuación para campos $3F$ y la Ec. 4.8, revelaron un buen desempeño para la predicción de las propiedades ópticas no lineales de primer orden.

Tabla 5.4: Componentes del tensor de primera hiperpolarizabilidad (β , au) de 4-hidroxi-4'-ciano-*trans* estilbeno. Los funcionales se abreviaron como A: CAM-B3LYP, B: wB97, C: wB97XD, D: LC-wPBE, E: HSEH1PBE, F: M11, G: N12SX, H: MN12SX

Funcional ^a	A	B	C	D	E	F	G	H
Campo 2F								
β_{XXX}	4095,0	5775,7	5472,0	5757,4	993,6	5683,9	659,1	69,7
β_{YYY}	355,2	352,9	371,0	549,1	252,3	357,4	243,8	233,4
β_{ZZZ}	-0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,1
β_{XXY}	-1057,2	-1439,1	-1387,8	-2097,9	-222,9	-1408,3	-155,8	-4,8
β_{XXZ}	0,0	-0,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	-0,1
β_{YYZ}	0,0	-0,3	0,1	0,0	0,0	0,1	-0,1	0,1
β_{XYY}	-767,8	-831,0	-849,2	-726,4	-484,7	-845,0	-457,4	-428,2
β_{XZZ}	-63,2	-58,5	-62,5	-31,8	-69,6	-47,6	-58,7	-18,7
β_{YZZ}	-16,1	-14,2	-15,5	-487,1	-16,4	-12,1	-14,1	-7,5
β_X	3037,8	4336,4	4084,2	3659,5	770,7	4275,7	503,4	64,8
β_Y	355,2	352,5	371,1	549,1	252,4	357,7	243,9	233,4
β_Z	-767,9	-831,2	-849,1	-726,4	-484,7	-844,9	-457,5	-428,1
β_{tot}	3153,4	4429,4	4188,0	3771,1	944,8	4373,0	722,6	491,8
Campo 3F								
β_{XXX}	4124,0	5784,1	5489,7	5596,2	1012,0	5707,3	675,2	85,7
β_{YYY}	355,2	352,8	370,8	733,1	252,3	357,4	243,8	233,4
β_{ZZZ}	-0,1	0,2	0,0	0,0	-0,1	-0,2	-0,1	0,1
β_{XXY}	-1057,2	-1439,2	-1387,7	-2282,3	-222,9	-1408,3	-155,8	-4,8
β_{XXZ}	0,0	-0,2	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	-0,2
β_{YYZ}	0,0	-0,3	0,1	0,0	0,1	0,1	-0,1	0,1
β_{XYY}	-767,9	-830,9	-849,1	-694,0	-484,7	-845,0	-457,4	-428,1
β_{XZZ}	-63,2	-58,5	-62,5	-43,8	-69,6	-47,6	-58,7	-18,7
β_{YZZ}	-16,2	-14,2	-15,5	-633,0	-16,4	-12,2	-14,0	-7,5
β_X	3066,8	4344,8	4102,0	3314,0	789,1	4299,1	519,5	80,8
β_Y	355,2	352,3	371,0	733,1	252,5	357,6	243,9	233,3
β_Z	-768,0	-831,1	-849,0	-694,0	-484,7	-845,0	-457,6	-428,0
β_{tot}	3181,4	4437,5	4205,3	3464,3	959,9	4395,9	734,1	494,1
Campo 4F								
β_{XXX}	4123,8	5783,4	5489,0	5442,1	1011,8	5706,6	675,0	85,4

Continúa en la próxima página

Tabla 5.4 – continuación de la página anterior

β_{YYY}	355,1	352,8	370,7	892,5	252,2	357,3	243,7	233,2
β_{ZZZ}	-0,1	0,2	0,0	0,0	-0,1	-0,2	-0,2	0,1
β_{XXY}	-1057,3	-1439,2	-1387,7	-2427,3	-222,9	-1408,3	-155,8	-4,8
β_{XXZ}	0,1	-0,2	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	-0,2
β_{YYZ}	0,0	-0,4	0,1	0,0	0,1	0,1	-0,1	0,1
β_{XYY}	-767,9	-830,9	-849,1	-674,7	-484,7	-845,0	-457,5	-428,1
β_{XZZ}	-63,3	-58,5	-62,5	-51,2	-69,6	-47,7	-58,7	-18,6
β_{YZZ}	-16,2	-14,3	-15,5	-739,1	-16,4	-12,2	-14,0	-7,4
β_X	3066,6	4344,0	4101,3	3014,9	789,0	4298,4	519,4	80,5
β_Y	355,2	352,1	370,8	892,4	252,4	357,6	243,8	233,1
β_Z	-768,0	-831,1	-849,0	-674,7	-484,8	-845,1	-457,7	-427,9
β_{tot}	3181,2	4436,7	4204,6	3215,8	959,8	4395,2	734,0	493,9
Kurtz								
β_{XXX}	4095,0	5775,7	5472,0	5757,4	993,6	5683,9	659,1	69,7
β_{YYY}	355,2	352,9	371,0	549,1	252,3	357,4	243,8	233,4
β_{ZZZ}	-0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,1
β_{XXY}	-1054,3	-1438,7	-1386,5	-1848,9	-220,9	-1406,4	-154,1	-2,9
β_{XXZ}	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	-0,1
β_{YYZ}	0,0	-0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	-0,1	0,0
β_{XYY}	-766,2	-831,0	-848,6	-783,6	-483,5	-844,1	-456,1	-427,0
β_{XZZ}	-63,2	-58,6	-62,6	-29,3	-69,7	-47,7	-58,7	-18,5
β_{YZZ}	-16,1	-14,1	-15,5	-277,9	-16,5	-12,1	-14,2	-7,5
β_X	3040,7	4336,9	4085,4	3908,5	772,6	4277,5	505,1	66,8
β_Y	355,2	352,7	371,1	549,1	252,3	357,6	243,8	233,4
β_Z	-766,3	-831,0	-848,6	-783,6	-483,5	-844,1	-456,2	-426,9
β_{tot}	3155,8	4429,9	4189,1	4023,9	945,7	4374,7	723,0	491,1
Kamada								
β_{XXX}	4124,0	5784,1	5489,7	5596,2	1012,0	5707,3	675,2	85,7
β_{YYY}	355,2	352,8	370,8	733,1	252,3	357,4	243,8	233,4
β_{ZZZ}	-0,1	0,2	0,0	0,0	-0,1	-0,2	-0,1	0,1
β_{XXY}	-1057,2	-1439,1	-1387,8	-2097,9	-222,9	-1408,3	-155,8	-4,8
β_{XXZ}	0,0	-0,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	-0,1
β_{YYZ}	0,0	-0,3	0,1	0,0	0,0	0,1	-0,1	0,1
β_{XYY}	-767,8	-831,0	-849,2	-726,4	-484,7	-845,0	-457,4	-428,2

Continúa en la próxima página

Tabla 5.4 – continuación de la página anterior

β_{XZZ}	-63,2	-58,5	-62,5	-31,8	-69,6	-47,6	-58,7	-18,7
β_{YZZ}	-16,1	-14,2	-15,5	-487,1	-16,4	-12,1	-14,1	-7,5
β_X	3066,8	4344,8	4101,9	3498,3	789,1	4299,1	519,5	80,9
β_Y	355,2	352,4	370,9	733,1	252,4	357,6	243,9	233,4
β_Z	-767,9	-831,1	-849,1	-726,4	-484,8	-845,0	-457,6	-428,0
β_{tot}	3181,4	4437,6	4205,2	3647,4	959,9	4395,9	734,0	494,2
	2507,4 ^b							

^aau: unidades atómicas. 1 au = $3.20636157(14) \times 10^{-53} C^3 m^3 J^{-2}$

^bEFISH, Referencia [22]

5.3. Segunda Hiperpolarizabilidad de Moléculas Orgánicas

Las componentes del tensor de segunda hiperpolarizabilidad para la *para*-nitroanilina se muestra en la Tabla 5.5. El efecto del tamaño del stencil es mayor que para la primera hiperpolarizabilidad, aproximadamente 0,4 % en la componente axial, y 0,6 % para las no axiales.

En términos generales se observó una subestimación de los valores de la segunda hiperpolarizabilidad al compararlos con los valores reportados. Urdaneta y col.[94], presentó la segunda hiperpolarizabilidad con los métodos MP2, MP4 y CAM-B3LYP con el conjunto base 6-311++g(3d,3p). Los resultados obtenidos este trabajo mostraron entre un 40 y 53 % de diferencia con respecto a los valores MP2 y MP4, y entre 24 y 31 % con respecto al valor CAM-B3LYP. Estas diferencias se pueden atribuir a la intensidad del campo aplicado. Urdaneta y col.[94], utilizó 0.005 ua mientras que en este trabajo se usó 0.001 ua. Sin embargo, es necesario hacer un estudio detallado de la influencia del campo sobre la hiperpolarizabilidad considerando el estado de la molécula. Estas tendencia se mantiene para los resultados de γ_{ave} .

El valor experimental, obtenido mediante la técnica EFISHG, y reportado por Cheng y col.[22], es 29809 ua. El funcional CAM-B3LYP generó el valor más cercano a la propiedad experimental con 35 %, y el resto de funcionales se diferenció por alrededor de 40 %. Según la bibliografía, la segunda hiperpolarizabilidad experimental está influenciada por otros factores que no se consideran en el cálculo teórico: contribución

Tabla 5.5: Componentes del tensor de segunda hiperpolarizabilidad (γ , au) de *para*-nitroanilina. Los funcionales se abreviaron como A: CAM-B3LYP, B: wB97, C: wB97XD, D: LC-wPBE, E: HSEH1PBE, F: M11, G: N12SX, H: MN12SX

Funcional ^a	A	B	C	D	E	F	G	H
Campo 2F								
γ_{XXXX}	8,40	7,40	0,08	1605,60	8,60	6,80	7,60	7,80
γ_{YYYY}	10,60	9,40	0,01	-292,50	11,80	10,20	10,20	12,00
γ_{ZZZZ}	96,20	87,50	0,09	-855,50	89,00	85,60	86,80	92,50
γ_{XXYY}	-4,43	-42,4	-0,00	-1385,15	-4,52	-3,53	-3,87	-45,37
γ_{XXZZ}	-4,15	-2,77	-0,00	-1465,25	-4,04	-2,89	-3,60	-4,42
γ_{YYZZ}	-0,58	-0,37	-0,00	228,08	-1,04	-0,20	-0,35	-1,25
γ_{ave}	19,37	17,91	0,09	-957,40	18,040	17,87	17,79	18,38
Campo 3F								
γ_{XXXX}	8,36	7,33	0,00	2574,26	8,50	6,83	0,00	7,83
γ_{YYYY}	10,73	95,23	0,01	-539,90	11,86	10,50	9,85	12,05
γ_{ZZZZ}	96,54	8,78	0,09	-1433,54	89,09	85,59	86,76	92,61
γ_{XXYY}	-4,46	-4,39	-0,00	-1765,96	-4,46	-3,56	-3,79	-4,49
γ_{XXZZ}	-42,24	-2,69	-0,00	-1740,52	-4,01	-2,83	-3,60	-4,43
γ_{YYZZ}	-0,69	-0,46	-0,00	232,62	-1,06	-0,20	-0,33	-1,27
γ_{ave}	19,37	17,83	0,09	-1189,38	18,08	17,94	17,74	18,42
Campo 4F								
γ_{XXXX}	8,33	7,29	0,01	3252,36	8,43	6,84	7,52	7,84
γ_{YYYY}	10,81	9,60	0,01	-666,69	11,88	10,70	9,60	12,07
γ_{ZZZZ}	96,75	87,30	0,01	-1806,17	89,09	85,57	86,66	92,62
γ_{XXYY}	-4,476	-4,48	-0,00	-2049,65	-4,41	-3,59	-3,74	-4,45
γ_{XXZZ}	-4,26	-2,65	-0,00	-1906,75	-3,99	-2,79	-3,60	-4,43
γ_{YYZZ}	-0,76	-0,51	-0,00	210,37	-1,06	-0,20	-0,32	-1,28
γ_{ave}	19,38	17,78	0,02	-1342,52	18,09	17,99	17,69	18,44
Kurtz								
γ_{XXXX}	840	74,00	0,00	1605,60	8,60	6,80	7,60	7,80
γ_{YYYY}	10,6	9,40	0,01	-292,50	11,80	10,20	10,20	12,00
γ_{ZZZZ}	96,20	87,50	0,09	-855,50	89,00	85,60	86,80	92,50
γ_{XXYY}	-4,40	-4,00	-0,00	-823,00	-4,60	-3,50	-4,00	-4,60
γ_{XXZZ}	-3,10	-2,90	-0,00	-933,40	-4,10	-30,00	-3,60	-4,40
γ_{YYZZ}	-0,40	-2,00	-0,00	164,20	-0,10	-0,20	-0,40	-1,20
γ_{ave}	19,52	18,02	0,02	-545,36	18,00	17,84	17,72	18,38
Kamada								
Continúa en la próxima página								

Tabla 5.5 – continuación de la página anterior

γ_{XXXX}	8,36	7,33	0,01	2574,26	8,50	6,83	7,56	7,83
γ_{YYYY}	10,73	9,53	0,01	-539,91	11,86	10,50	9,85	12,05
γ_{ZZZZ}	96,54	87,38	0,09	-1433,54	89,09	85,59	8676	92,61
γ_{XXYY}	-4,43	-4,24	-0,00	-1385,15	-4,52	-3,53	-3,87	-4,54
γ_{XXZZ}	-4,15	-2,77	-0,03	-1465,25	-4,04	-2,89	-3,60	-4,42
γ_{YYZZ}	-0,58	-0,37	-0,00	228,08	-1,04	-0,20	-0,35	-1,25
γ_{ave}	19,46	17,9	0,02	-928,76	18,05	17,93	17,71	18,41
Valores de la literatura: Teóricos y Experimentales								
γ_{XXXX}	8,73 ^b	9,41 ^c	8,54 ^d					
γ_{YYYY}	156,20	0,13	89,90					
γ_{ZZZZ}	9,85	0,09	10,88					
γ_{XXYY}	-2,40	-0,10	0,86					
γ_{XXZZ}	5,33	0,05	4,44					
γ_{YYZZ}	4,17	0,04	3,96					
γ_{ave}	37,82	0,032,	25,57					
	29,81 ^e							

^aau: unidades atómicas. 1 au = $6.23538112(51) \times 10^{-65} C^4 m^4 J^{-3}$

^bMP2/6-311++g(3d,3p), Referencia [88]

^cMP4/6-311++g(3d,3p), Referencia [94]

^cCAM-B3LYP/6-311++g(3d,3p), Referencia [94]

^dEFISH, Referencia [22]

vibracional[16], efecto del disolvente[4], entre otros. En el caso del *para*-cianofenol, los errores relativos con respecto al valor experimental fueron menores que los observados para la molécula anterior. Entre 10 y 30 %, siendo los funcionales HSEH1PBE, N12SX y MN12SX los de mejor desempeño con $\approx 10\%$, y 16-17 %, respectivamente (ver Tabla 5.6). Este resultado sigue la tendencia mostrada por la primera hiperpolarizabilidad para las moléculas estudiadas.

La extensión del sistema π magnifica γ 7 veces para la molécula 4-amino-4'-nitro-*trans*-estilbeno en relación con la *para*-nitroanilina, como se puede observar en la Tabla 5.7. El aumento del número de campos disminuye las propiedades en 1,1 % de $2F$ a $3F$, y 0,5 % de $3F$ a $4F$. Al comparar con los resultados obtenidos con Kurtz y col.[63] se observó un aumento de 1,1 % con campos $2F$. Los resultados con campos $3F$ fueron similares ($\approx 0.1\%$) a los calculados con las ecuaciones de Kamada y col.[51].

El resultado experimental reportado por Cheng y col.[22], el cual se obtuvo por EFISHG fue mejor reproducido por el funcional HSEH1PBE(18 %), N12SX (19 %),

Tabla 5.6: Componentes del tensor de segunda hiperpolarizabilidad (γ , au) de *para*-cianofenol. Los funcionales se abreviaron como A: CAM-B3LYP, B: wB97, C: wB97XD, D: LC-wPBE, E: HSEH1PBE, F: M11, G: N12SX, H: MN12SX

Funcional ^a	A	B	C	D	E	F	G	H
Campo 2F								
γ_{XXXX}	7,60	6,80	7,50	605,80	7,80	6,00	7,10	7,50
γ_{YYYY}	34,10	30,20	30,90	794,50	38,00	29,20	36,60	37,00
γ_{ZZZZ}	11,40	10,20	10,40	-707,50	12,10	10,20	11,40	12,20
γ_{XXYY}	-3,56	-2,88	-3,22	129,21	-3,08	-2,78	-3,10	-3,54
γ_{XXZZ}	-4,30	-3,63	-4,44	107,87	-4,36	-3,25	-4,26	-4,55
γ_{YYZZ}	-4,30	-3,53	-3,16	968,63	-3,67	-3,35	-3,61	-36,70
γ_{ave}	5,75	5,43	5,43	620,84	7,14	5,33	6,63	6,63
Campo 3F								
γ_{XXXX}	7,53	6,78	7,56	820,83	7,73	5,93	7,11	7697,8
γ_{YYYY}	34,38	30,46	30,89	1272,44	37,76	29,24	36,43	36,94
γ_{ZZZZ}	11,63	10,60	10,56	-1122,00	12,11	10,23	11,512	12,03
γ_{XXYY}	-3,66	-2,93	-3,29	194,67	-3,01	-2,82	-3,12	-3,56
γ_{XXZZ}	-4,308	-3,66	-4,58	153,53	-4,35	-3,24	-4,30	-4,53
γ_{YYZZ}	-4,47	-3,67	-3,14	1161,15	-3,60	-3,37	-3,64	-3,61
γ_{ave}	5,74	5,47	5397,8	798,00	0,00	5,31	6588,4	6,65
Campo 4F								
γ_{XXXX}	0,75	6,77	7,61	878,01	7,70	5,88	7,12	7,82
γ_{YYYY}	34,56	30,66	30,89	1588,38	37,59	29,26	36,32	36,92
γ_{ZZZZ}	11,77	10,85	10,67	-1387,91	12,12	10,26	11,60	11,91
γ_{XXYY}	-3,71	-2,97	-3,33	243,11	-2,97	-2,84	-3,13	-3,57
γ_{XXZZ}	-4,27	-3,68	-4,67	186,52	-4,34	-3,23	-4,33	-4,51
γ_{YYZZ}	-4,58	-3,75	-3,123	1276,51	-3,55	-3,38	-3,66	-3,58
γ_{ave}	57,33,	5,50	5,38	898,15	7,14	5,30	6,56	6,67
Kurtz								
γ_{XXXX}	7,60	6,80	7,50	605,80	7,80	5999,9	7,10	7,50
γ_{YYYY}	34,10	30,20	30,90	794,50	39,00	29,20	36,60	37,00
γ_{ZZZZ}	11,40	10,20	10,40	-707,50	12,10	10,20	11,40	12,20
γ_{XXYY}	-3,40	-2,80	-3,01	42,50	-3,20	-2,70	-3,10	-3,50
γ_{XXZZ}	-4,30	-3,60	-4,20	47,40	-4,40	-3,30	-4,20	-4,60
γ_{YYZZ}	-4,00	-3,30	-3,20	601,60	-3,80	-3,30	-3,60	-3,80
γ_{ave}	5,94	5,60	5,56	415,16	7,02	5,36	6659,9	6,58
Kamada								
Continúa en la próxima página								

Tabla 5.6 – continuación de la página anterior

γ_{XXXX}	7,53	6,78	7,56	820,83	7,73	5,93	7,11	7,70
γ_{YYYY}	34,38	30,48	30,89	1272,44	37,76	29,24	36,43	36,94
γ_{ZZZZ}	11,63	10,60	10,56	-1122,00	12,11	10,23	11,51	12,03
γ_{XXYY}	-3,56	-2,88	-3,22	129,21	-3,08	-2,78	-3,10	-3,54
γ_{XXZZ}	-4,30	-3,63	-4,44	107,87	-4,36	-3,25	-4,26	-4,55
γ_{YYZZ}	-4,23	-3,53	-3,16	968,63	-3,67	-3,34	-3,61	-3,67
γ_{ave}	5,84	5,56	5,47	676,53	7,080	5,33	6,62	6,62
	7,94 ^b							

^aau: unidades atómicas. 1 au = $6.23538112(51) \times 10^{-65} C^4 m^4 J^{-3}$

^bEFISH, Referencia [22]

LC-wPBE (20 %) y MNS12SX (24 %). El resto de los funcionales subestimaron la propiedad por más de 50 %. Es necesario recordar que el funcional LC-wPBE no mostró un buen comportamiento para β y para las moléculas pequeñas. En esta oportunidad se repite, los resultados no siguen el comportamiento observado con los demás funcionales. En consecuencia, no se debe considerar el mismo para efectos comparativos. En relación con los cálculos teóricos, Kundi y Protasis-Thankachan reportaron un valor de γ_{ave} de 54000 ua con el nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G*. Se obtuvieron errores relativos de 51 % para wB97, 69 % para M11, 154 % para CAM-B3LYP, y > 300 % para el resto de los funcionales. De acuerdo con estos valores, existe un significativo efecto del conjunto base. Este resultado contradice lo reportado por Urdaneta y col.[94] para sistemas con un anillo fenilo. Según los autores, el cambio del conjunto base de 6-31+g(d,p) 6-311++g(3d,3p). Sin embargo, Champagne y col.[17], mostró que la diferencia en la segunda hiperpolarizabilidad obtenida con un conjunto base doble- ζ es 16 % menor que la obtenida con una triple- ζ .

La molécula 4-hidroxi-4'-ciano-estilbeno mostró un comportamiento diferente a las moléculas anteriores (ver Tabla 5.8. Hasta donde se tiene conocimiento, no existe algún reporte teórico de esta molécula. En consecuencia, este trabajo presenta el primer reporte de γ calculado por métodos de la DFT. La comparación con el resultado experimental muestra que CAM-B3LYP se desempeñó mejor en la predicción de γ_{ave} (≈ 9 %). wB97XD y M11, mostraron errores relativos de alrededor de 50 %, mientras que wB97 76 %. El resto de los funcionales superó el 100 %. Es necesario resaltar, que los resultados muestran una alta dispersión. Probablemente, las propiedades donadoras y aceptoras de los grupos funcionales provocan un mal comportamiento de los funcionales. El -OH es un donador pobre, en comparación con el-NH₂.

Los resultados obtenidos en este trabajo sobre el desempeño de los funciones corregidos por largo alcance son muy interesantes. Heyd, Scuseria, y Ernzerhof separaron el operador de Coulomb en dos contribuciones [?]:

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{erfc(\omega r)}{r}}_{SR} + \underbrace{\frac{erf(\omega r)}{r}}_{LR} \quad (5.4)$$

donde ω se conoce como factor de apantallamiento, SR y LR representan el término de corto y largo alcance, respectivamente. Cada uno de estos términos se incluye en las integrales de intercambio Hartree-Fock y en algunos casos en la representación de la integral de intercambio propia del funcional. Por ejemplo, el funcional CAM-B3LYP contiene ambos términos como factores en las integrales de intercambio Hartree-Fock. Mientras que, el funcional HSEH1PBE los contiene en la representación del intercambio PBE. La contribución relativa de los términos de largo y corto alcance se modifica con ω .

El funcional HSEH1PBE, tiene un baja contribución de largo alcance, mientras el término de corto alcance tienen una contribución alta. De acuerdo con Henderson y col.[44], el funcional LC-wPBE debería mostrar mejor comportamiento en el cálculo de hiperpolarizabilidades, debido a la contribución de largo alcance. Sin embargo, ese comportamiento no se observó en este trabajo. Henderson y col.[44] sugiere que estos casos son una consecuencia de que las excitaciones se producen en estados Rydberg bastante bajos y las limitaciones del conjunto base que no permite explorar estados excitados mucho más alejados energéticamente. El conjunto base utilizado en este trabajo, 6-311++g(3d,3p), permite una gran cantidad de estados, por tanto, se sugiere que la razón de este comportamiento es la primera.

Por otro lado, los funcionales de Truhlar, M11, N12SX y MN12SX están diseñados bajo la aproximación generalizada de gradiente (GGA). En estas familias el término de correlación electrónica se separa en una contribución por spin opuesto o mismo spin. Para los dos últimos funcionales, se separa el término de intercambio en largo y corto alcance. En ambos casos, existe una contribución de 25 % de intercambio Hartree-Fock para el término de corto alcance[102].

Bajo estas definiciones, podemos concluir que la respuesta de estos funcionales está asociado a la cercanía de los estado de Rydberg. En el caso de transferencias de carga, como el caso de *para*-nitroanilina y 4-amino-4'-nitro estilbena, los funcionales

Tabla 5.7: Componentes del tensor de segunda hiperpolarizabilidad (γ , au) de 4-amino-4'-nitro-*trans*-estilbeno. Los funcionales se abreviaron como A: CAM-B3LYP, B: wB97, C: wB97XD, D: LC-wPBE, E: HSEH1PBE, F: M11, G: N12SX, H: MN12SX

Funcional ^a	A	B	C	D	E	F	G	H
Campo 2F								
Campos 2F								
γ_{XXXX}	1409,70	843,80	936,00	-2135,10	2374,20	930,00	2377,90	2242,50
γ_{YYYY}	117,50	73,40	81,70	-3143,50	187,50	81,40	188,90	182,00
γ_{ZZZZ}	16,00	14,60	15,80	39,60	18,20	12,90	14,80	15,10
γ_{XXYY}	-407,16	-245,29	-272,54	3125,73	-673,53	-268,88	-682,25	-643,58
γ_{XXZZ}	-9,13	-7,59	-0,00	964,79	-12,77	-6,89	-10,47	-0,01
γ_{YYZZ}	-7,89	-6,35	-0071	680,08	-10,52	-5,57	-8,31	-10,36
γ_{ave}	138,97	82,67	0,091	860,44	237,25	92,32	235,91	220,89
Campo 3F								
γ_{XXXX}	1402,01	839,05	931,33	-3435,70	2378,85	924650	2383,60	2241,63
γ_{YYYY}	116,96	72,94	81,32	-4930,06	187,86	80,80	189,12	181,99
γ_{ZZZZ}	157,96	14,60	15,78	-1,64	19,01	12,88	14,79	15,01
γ_{XXYY}	-407,10	-245,11	-272,52	378,58	-673,57	-268,60	-682,37	-643,41
γ_{XXZZ}	-8,94	-7,42	-8,40	1119,00	-13,03	-6,54	-10,53	-13,57
γ_{YYZZ}	-7,70	-6,15	-6,978	736,11	-10,76	-5,27	-8,26	-10,42
γ_{ave}	137,45	81,85	90,53	582,90	238,20	91,51	237,04	220,77
Campo 4F								
γ_{XXXX}	140,20	838742	931,41	-403,09	2378,56	924,23	2383,36	2240,90
γ_{YYYY}	116,70	72,70	81,14	-6060,46	188,05	80,49	189,19	182,01
γ_{ZZZZ}	15,63	14,56	15,76	-68,66	19,52	12,86	14,75	14,95
γ_{XXYY}	-407,07	-245,00	-272,50	4207,23	-673,63	-268,42	-682,48	-643,35
γ_{XXZZ}	-8,82	-7,30	-8,34	1213,95	-13,19	-6,31	-10,57	-13,53
γ_{YYZZ}	-7,59	-6,02	-6,90	759,10	-10,92	-5,09	-8,21	-10,45
γ_{ave}	136,70	81,12	89,84	395,50	237,58	90,62	236,08	219,30
Kurtz								
γ_{XXXX}	1409,70	843,80	936,00	-2135,10	2374,20	930,00	2377,90	2242,50
γ_{YYYY}	117,50	73,40	81,70	-3143,50	187,50	81,40	188,90	182,00
γ_{ZZZZ}	16,00	14,60	15,80	39,60	18,20	12,90	14,80	15,10
γ_{XXYY}	-408,80	-246,50	-273,60	1913,50	-672,70	-270,40	-681,10	-644,00
γ_{XXZZ}	-9,50	-7,90	-8,70	647,60	-12,30	-7,50	-10,40	-13,80
γ_{YYZZ}	-8,20	-6,70	-7,40	509,00	-10,10	-6,10	-8,40	-10,300

Continúa en la próxima página

Tabla 5.7 – continuación de la página anterior

γ_{ave}	137,47	81,87	90,56	440,11	238,13	91,59	236,96	220,64
	Kamada							
γ_{XXXX}	1402,01	839,05	931,33	-3435,70	2378,84	924,70	2383,60	2241,63
γ_{YYYY}	116,96	72,94	81,32	-4930,06	187,86	80,81	189,12	181,99
γ_{ZZZZ}	15,80	14,60	15,78	-1,63	19,01	12,88	14,79	15,01
γ_{XXYY}	-407,16	-245,23	-272,54	3125,73	-673,53	-268,89	-682,25	-643,58
γ_{XXZZ}	-9,13	-7,59	-8,50	964,79	-12,77	-6,89	-10,47	-13,63
γ_{YYZZ}	-7,89	-6,35	-7,12	680,08	-10,52	-5,57	-8,31	-10,363
γ_{ave}	137,28	81,62	90,42	234,76	238,42	91,13	237,09	220,70
	291898 ^b	54000 ^c						

^aau: unidades atómicas. 1 au = $6.23538112(51) \times 10^{-65} C^4 m^4 J^{-3}$

^bEFISH, Referencia [22]

^cCAM-B3LYP/6-31+G*, Referencia [62]

Tabla 5.8: Componentes del tensor de segunda hiperpolarizabilidad (γ , au) de 4-hidroxi-4'-ciano-*trans*-estilbeno. Los funcionales se abreviaron como A: CAM-B3LYP, B: wB97, C: wB97XD, D: LC-wPBE, E: HSEH1PBE, F: M11, G: N12SX, H: MN12SX

Funcional ^a	A	B	C	D	E	F	G	H
	Campo 2F							
γ_{XXXX}	746,50	1236,10	112,80	3293,60	92,80	1127,40	47,20	-20,60
γ_{YYYY}	55,70	50,10	52,10	900,30	52,00	51,90	50,70	56,00
γ_{ZZZZ}	18,50	16,40	17,00	1974,40	18,90	15,60	15,890	19,10
γ_{XXYY}	-159,26	-181,57	-179,73	-2254,73	-99,00	-176,64	-96,06	-99,38
γ_{XXZZ}	-16,33	-13,46	-14,25	-277,06	-18,52	-12,850	-161,74	-23,88
γ_{YYZZ}	-9,19	-7,03	-6,75	-2367,68	-10,26	-7,79	-8,62	-13,31
γ_{ave}	93,60	182,17	160,05	-776,75	-14,46	162,85	-22,32	-38,57
	Campo 3F							
γ_{XXXX}	751,82	1239,71	1125,55	4810,00	94,95	1133,19	49,08	-19,32
γ_{YYYY}	55,79	50,17	51,61	1337,09	51,86	51,98	50,53	56,24
γ_{ZZZZ}	18796	16712	16679	3013362	19162,2	16012	15644	19396
γ_{XXYY}	-159,21	-181,63	-179,55	-2665,04	-99,00	-176,68	-95,98	-99,44
γ_{XXZZ}	-16,32	-13,50	-141,85	-3266,81	-18,48	-128,14	-159,94	-23,84
γ_{YYZZ}	-9,20	-6,99	-6,44	-2832,85	-10,31	-7,90	-8,46	-13,32
γ_{ave}	91,39	180,47	158,70	-1673,79	-17,93	161,28	-25,13	-43,38
	Campo 4F							
Continúa en la próxima página								

Tabla 5.8 – continuación de la página anterior

γ_{XXXX}	751,82	1239,52	1125,34	5907,12	94,89	1133,08	48,95	-19,51
γ_{YYYY}	55,84	50,2	51,29	1574,77	51,78	52,00	50,41	56,42
γ_{ZZZZ}	18,99	16,92	16,46	364,02	19,32	16,25	15,48	19,61
γ_{XXYY}	-159,18	-181,66	-179,4	-2909,37	-99,01	-176,70	-95,94	-99,48
γ_{XXZZ}	-16,33	-13,52	-14,15	-3561,48	-18,46	-12,79	-15,87	-23,82
γ_{YYZZ}	-9,21	-6,98	-6,24	-3114,51	-10,35	-7,98	-8,35	-13,324
γ_{ave}	91,44	180,46	158,69	-1609,73	-17,93	161,28	-25,10	-43,35
Kurtz								
γ_{XXXX}	746,50	1236,10	1120,80	3293,60	92,80	1127,40	47,20	-20,60
γ_{YYYY}	55,70	50,10	52,10	900,30	52,00	51,90	50,70	56,00
γ_{ZZZZ}	18,50	16,40	17,00	1974,40	18,90	15,60	15,90	19,10
γ_{XXYY}	-159,10	-181,40	-179,90	-1468,00	-98,90	-176,40	-96,10	-99,20
γ_{XXZZ}	-16,40	-13,40	-14,40	-1786,60	-18,60	-12,90	-16,50	-24,10
γ_{YYZZ}	-9,20	-7,10	-7,30	-1481,40	-10,20	-7,60	-8,90	-13,30
γ_{ave}	90,26	179,76	157,34	-660,74	-18,34	160,22	-25,84	-43,74
Kamada								
γ_{XXXX}	751,82	1239,71	1125,55	4810,01	94,95	1133,19	49,10	-19,32
γ_{YYYY}	55,79	50,17	51,61	1337,09	51,86	51,98	50,52	56,24
γ_{ZZZZ}	18,80	16,71	16,68	3013,36	19,16	16,01	15,64	19,40
γ_{XXYY}	-159,26	-181,57	-179,73	-2254,73	-99,00	-176,64	-96,06	-99,38
γ_{XXZZ}	-16,33	-13,46	-14,25	-2770,57	-18,52	-12,85	-16,17	-23,88
γ_{YYZZ}	-9,19	-7,03	-6,75	-2367,68	-10,26	-7,79	-8,62	-13,310
γ_{ave}	93,60	182,17	160,05	-776,75	-14,46	162,85	-22,32	-38,57
103256 ^b								

^aau: unidades atómicas. 1 au = $6.23538112(51) \times 10^{-65} C^4 m^4 J^{-3}$

^bEFISH, Referencia [22]

con una alta contribución de corto alcance permite representar adecuadamente la densidad electrónica. Para el caso de las otras moléculas, los funcionales no muestran un desempeño correcto, debido a una deficiente representación de la cola de la función $1/r$ (corrección de largo alcance).

Capítulo 6

CONCLUSIONES

En este trabajo se hizo un estudio de las ecuaciones de diferencias finitas para el cálculo de propiedades ópticas no lineales. A partir de las ecuaciones generalizadas se obtuvieron un nuevo conjunto de ecuaciones que regularizan el desbalance en la rejilla de cálculo observado en las ecuaciones utilizadas tradicionalmente. Las nuevas ecuaciones regularizan el término residual. Los resultados muestran que las ecuaciones genera resultados similares o mejores que aquellos obtenidos por las ecuaciones tradicionales. Las mismas llegaron a mostrar un mejor desempeño para las moléculas de gran tamaño.

Las ecuaciones se probaron sobre un conjunto de moléculas con características donora-aceptor. Los resultados mostraron que los funcionales que contienen una alta contribución de corto alcance mostraron un mejor desempeño para la predicción de propiedades ópticas no lineales de moléculas con una alta transferencia de carga. Los funcionales con mejor desempeño fueron HSEH1PBE, N12SX y MN12SX.

A pesar de los resultados obtenidos en este trabajo existen algunas dudas que se dejan como recomendaciones para trabajos futuros. La primera está relacionada con la expresión exacta de término residual en las expresiones de campo finito propuestas en este trabajo. Por otro lado, en los métodos de campo finito no se considera el error asociado al redondeo. En el caso de cálculos mecano-cuánticos este error se define como el criterio de convergencia utilizado como valor límite en el método autoconsistente. Un estudio futuro de ambos aspectos podrían ayudar a mejorar la metodología de campo finito.

Bibliografía

- [1] Ramzi Albadarneh, Nabil Shawagfeh, and Zaer Abo-Hammour. General $(n+1)$ -explicit finite difference formulas with proof. *Applied Mathematical Sciences*, 6(20):995–1009, 2012.
- [2] Andrea Alparone. Electron correlation effects and density analysis of the first-order hyperpolarizability of neutral guanine tautomers. *Journal of Molecular Modeling*, 19(8):3095–3102, Aug 2013.
- [3] Andrea Alparone, Heribert Reis, and Manthos G. Papadopoulos. Theoretical investigation of the (hyper)polarizabilities of pyrrole homologues $c4h4xh$ ($x = n, p, as, sb, bi$). a coupled-cluster and density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(17):5909–5918, 2006. PMID: 16640389.
- [4] N. Arul Murugan, Jacob Kongsted, Zilvinas Rinkevicius, Keestutis Aidias, Kurt V. Mikkelsen, and Hans Agren. Hybrid density functional theory/molecular mechanics calculations of two-photon absorption of dimethylamino nitro stilbene in solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:12506–12516, 2011.
- [5] Rodney J. Bartlett and George D. Purvis. Molecular hyperpolarizabilities. i. theoretical calculations including correlation. *Phys. Rev. A*, 20:1313–1322, Oct 1979.
- [6] Sean Bonness, Hitoshi Fukui, Kyohei Yoneda, Ryohei Kishi, Benoit Champagne, Edith Botek, and Masayoshi Nakano. Theoretical investigation on the second hyperpolarizabilities of open-shell singlet systems by spin-unrestricted density functional theory with long-range correction: Range separating parameter dependence. *Chemical Physics Letters*, 493(1):195 – 199, 2010.
- [7] Stefano Borini, Peter A. Limacher, and Hans Peter Lüthi. A systematic analysis of the structure and (hyper)polarizability of donor-acceptor substituted

- polyacetylenes using a coulomb-attenuating density functional. *The Journal of Chemical Physics*, 131(12):124105, 2009.
- [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. *Chemical Reviews*, 94(1):243–278, 1994.
- [9] Felipe A. Bulat, Alejandro Toro-Labbe, Benoit Champagne, Bernard Kirtman, and Weitao Yang. Density-functional theory (hyper)polarizabilities of push-pull π -conjugated systems: Treatment of exact exchange and role of correlation. *The Journal of Chemical Physics*, 123(1):014319, 2005.
- [10] Donald Burland. Optical nonlinearities in chemistry: Introduction. *Chemical Reviews*, 94(1):1–2, 1994.
- [11] Frederic Castet, Mireille Blanchard-Desce, Frederic Adamietz, Yevgen M. Poronik, Daniel T. Gryko, and Vincent Rodriguez. Experimental and theoretical investigation of the first-order hyperpolarizability of octupolar merocyanine dyes. *ChemPhysChem*, 15(12):2575–2581, 2014.
- [12] Frederic Castet, Elena Bogdan, Aurelie Plaquet, Laurent Ducasse, Benoit Champagne, and Vincent Rodriguez. Reference molecules for nonlinear optics: A joint experimental and theoretical investigation. *The Journal of Chemical Physics*, 136(2):024506, 2012.
- [13] Frederic Castet, Vincent Rodriguez, Jean-Luc Pozzo, Laurent Ducasse, Aurelie Plaquet, and Benoit Champagne. Design and characterization of molecular nonlinear optical switches. *Accounts of Chemical Research*, 46(11):2656–2665, 2013. PMID: 23865890.
- [14] Jeng-Da Chai and Martin Head-Gordon. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:6615–6620, 2008.
- [15] Jeng-Da Chai and Martin Head-Gordon. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 128(8):084106, 2008.
- [16] Benoit Champagne. Vibrational polarizability and hyperpolarizability of p-nitroaniline. *Chemical Physics Letters*, 261(1):57 – 65, 1996.

- [17] Benoit Champagne, Edith Botek, Masayoshi Nakano, Tomoshige Nitta, and Kizashi Yamaguchi. Basis set and electron correlation effects on the polarizability and second hyperpolarizability of model open-shell p-conjugated systems. *The Journal of Chemical Physics*, 122(11):114315, 2005.
- [18] Benoit Champagne, Felipe A. Bulat, Weitao Yang, Sean Bonness, and Bernard Kirtman. Density functional theory investigation of the polarizability and second hyperpolarizability of polydiacetylene and polybutatriene chains: Treatment of exact exchange and role of correlation. *The Journal of Chemical Physics*, 125(19):194114, 2006.
- [19] Benoit Champagne, Eric A. Perpete, Stan J. A. van Gisbergen, Evert-Jan Baerends, Jaap G. Snijders, Chirine Soubra-Ghaoui, Kathleen A. Robins, and Bernard Kirtman. Assessment of conventional density functional schemes for computing the polarizabilities and hyperpolarizabilities of conjugated oligomers: An ab initio investigation of polyacetylene chains. *The Journal of Chemical Physics*, 109(23):10489–10498, 1998.
- [20] Liwei Chen, Guangtao Yu, Wei Chen, Chunyun Tu, Xingang Zhao, and Xuri Huang. Constructing a mixed [small pi]-conjugated bridge to effectively enhance the nonlinear optical response in the mobius cyclacene-based systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:10933–10942, 2014.
- [21] Lap Tak Cheng, Wilson Tam, Seth R. Marder, Albert E. Stiegman, Geert Rikken, and Charles W. Spangler. Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 2. a study of conjugation dependences. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(26):10643–10652, 1991.
- [22] Lap Tak Cheng, Wilson Tam, Sylvia H. Stevenson, Gerald R. Meredith, Geert Rikken, and Seth R. Marder. Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. methods and results on benzene and stilbene derivatives. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(26):10631–10643, 1991.
- [23] Marta Choluj, Justyna Kozłowska, and Wojciech Bartkowiak. Benchmarking dft methods on linear and nonlinear electric properties of spatially confined molecules. *International Journal of Quantum Chemistry*, 0(0):e25666, 2018.
- [24] T.J. Chung. *Computational Fluid Dynamics*. Cambridge University Press, 2002.

- [25] Koen Clays and Andre Persoons. Hyper-rayleigh scattering in solution. *Review of Scientific Instruments*, 63(6):3285–3289, 1992.
- [26] Jacqueline M. Cole. Organic materials for second-harmonic generation: advances in relating structure to function. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 361(1813):2751–2770, 2003.
- [27] Larry Dalton and Stephanie Benight. Theory-guided design of organic electro-optic materials and devices. *Polymers*, 3(3):1325–1351, 2011.
- [28] Larry R. Dalton, David Lao, Benjamin C. Olbricht, Stephanie Benight, Denise H. Bale, Joshua A. Davies, Todd Ewy, Scott R. Hammond, and Philip A. Sullivan. Theory-inspired development of new nonlinear optical materials and their integration into silicon photonic circuits and devices. *Optical Materials*, 32(6):658 – 668, 2010. 2nd International Conference on Functional Materials and Devices.
- [29] Marc de Wergifosse and Benoit Champagne. Electron correlation effects on the first hyperpolarizability of push-pull π -conjugated systems. *The Journal of Chemical Physics*, 134(7):074113, 2011.
- [30] Santo Di Bella. Second-order nonlinear optical properties of transition metal complexes. *Chem. Soc. Rev.*, 30:355–366, 2001.
- [31] Thom Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 90(2):1007–1023, 1989.
- [32] Thom. H. Dunning and P. Jeffrey Hay. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, pages 1–27. Springer US, Boston, MA, 1977.
- [33] J.H. Ferziger and M. Peric. *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [34] Bengt Fornberg. Generation of finite difference formulas on arbitrarily spaced grids. *Math. Comp.*, 51:699–706, 1988.
- [35] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino,

- G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision D.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [36] Michael J. Frisch, John A. Pople, and J. Stephen Binkley. Self-consistent molecular orbital methods 25. supplementary functions for gaussian basis sets. *The Journal of Chemical Physics*, 80(7):3265–3269, 1984.
- [37] Alejandro J. Garza, Gustavo E. Scuseria, Sher B. Khan, and Abdullah Mohamed Asiri. Assessment of long-range corrected functionals for the prediction of non-linear optical properties of organic materials. *Chemical Physics Letters*, 575(Supplement C):122 – 125, 2013.
- [38] Alejandro J. Garza, Nuha A. Wazzan, Abdullah M. Asiri, and Gustavo E. Scuseria. Can short- and middle-range hybrids describe the hyperpolarizabilities of long-range charge-transfer compounds? *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(50):11787–11796, 2014. PMID: 25489794.
- [39] F.L. Gu, Y. Aoki, M. Springborg, and B. Kirtman. *Calculations on nonlinear optical properties for large systems: The elongation method*. SpringerBriefs in Molecular Science. Springer International Publishing, 2014.
- [40] J. Guthmuller and D. Simon. Water solvent effect on the first hyperpolarizability of p-nitrophenol and p-nitrophenylphosphate: A time-dependent density functional study. *The Journal of Chemical Physics*, 124(17):174502, 2006.
- [41] R.T. Haftka and Z. Gürdal. *Elements of Structural Optimization*. Solid Mechanics and Its Applications. Springer Netherlands, 2012.
- [42] H.Z. Hassan, A.A. Mohamad, and G.E. Atteia. An algorithm for the finite difference approximation of derivatives with arbitrary degree and order of ac-

- curacy. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 236(10):2622 – 2631, 2012.
- [43] G. J. T. Heesink, A. G. T. Ruiter, N. F. van Hulst, and B. Bölger. Determination of hyperpolarizability tensor components by depolarized hyper rayleigh scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 71:999–1002, Aug 1993.
- [44] Thomas M. Henderson, Artur F. Izmaylov, Giovanni Scalmani, and Gustavo E. Scuseria. Can short-range hybrids describe long-range-dependent properties? *The Journal of Chemical Physics*, 131(4):044108, 2009.
- [45] Wolfgang Heni, Yasar Kutuvantavida, Christian Haffner, Heiner Zwickel, Clemens Kieninger, Stefan Wolf, Matthias Lauermann, Yuriy Fedoryshyn, Andreas F. Tillack, Lewis E. Johnson, Delwin L. Elder, Bruce H. Robinson, Wolfgang Freude, Christian Koos, Juerg Leuthold, and Larry R. Dalton. Silicon-organic and plasmonic-organic hybrid photonics. *ACS Photonics*, 4(7):1576–1590, 2017.
- [46] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [47] Yang-Yang Hu, Shi-Ling Sun, Shabbir Muhammad, Hong-Liang Xu, and Zhong-Min Su. How the number and location of lithium atoms affect the first hyperpolarizability of graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(46):19792–19798, 2010.
- [48] Philip Kaatz, Elizabeth A. Donley, and David P. Shelton. A comparison of molecular hyperpolarizabilities from gas and liquid phase measurements. *The Journal of Chemical Physics*, 108(3):849–856, 1998.
- [49] Philip Kaatz, Elizabeth A. Donley, and David P. Shelton. A comparison of molecular hyperpolarizabilities from gas and liquid phase measurements. *The Journal of Chemical Physics*, 108(3):849–856, 1998.
- [50] F. Kajzar and J. Messier. Third-harmonic generation in liquids. *Phys. Rev. A*, 32:2352–2363, Oct 1985.
- [51] Kenji Kamada, Minoru Ueda, Hidemi Nagao, Keiko Tawa, Takushi Sugino, Yo Shmizu, and Koji Ohta. Molecular design for organic nonlinear optics: Polarizability and hyperpolarizabilities of furan homologues investigated by

- ab initio molecular orbital method. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(20):4723–4734, 2000.
- [52] David R. Kanis, Mark A. Ratner, and Tobin J. Marks. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. quantum chemical aspects. *Chemical Reviews*, 94(1):195–242, 1994.
- [53] Vladimir Kellö and Andrzej J. Sadlej. Medium-size polarized basis sets for high-level-correlated calculations of molecular electric properties. *Theoretica chimica acta*, 83(5):351–366, Sep 1992.
- [54] Ishtiaq Rasool Khan and Ryoji Ohba. Closed-form expressions for the finite difference approximations of first and higher derivatives based on taylor series. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 107(2):179 – 193, 1999.
- [55] Ishtiaq Rasool Khan and Ryoji Ohba. New finite difference formulas for numerical differentiation. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 126(1):269 – 276, 2000.
- [56] Ishtiaq Rasool Khan and Ryoji Ohba. Taylor series based finite difference approximations of higher-degree derivatives. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 154(1):115 – 124, 2003.
- [57] Ishtiaq Rasool Khan, Ryoji Ohba, and Noriyuki Hozumi. Mathematical proof of closed form expressions for finite difference approximations based on taylor series. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 150(2):303 – 309, 2003.
- [58] Bernard Kirtman, Sean Bonness, Alejandro Ramirez-Solis, Benoit Champagne, Hironori Matsumoto, and Hideo Sekino. Calculation of electric dipole (hyper)polarizabilities by long-range-correction scheme in density functional theory: A systematic assessment for polydiacetylene and polybutatriene oligomers. *The Journal of Chemical Physics*, 128(11):114108, 2008.
- [59] Ryohei Kishi, Sean Bonness, Kyohei Yoneda, Hideaki Takahashi, Masayoshi Nakano, Edith Botek, Benoit Champagne, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, and Takao Tsuneda. Long-range corrected density functional theory study on static second hyperpolarizabilities of singlet diradical systems. *The Journal of Chemical Physics*, 132(9):094107, 2010.

- [60] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [61] Aliaksandr V. Krukau, Oleg A. Vydrov, Artur F. Izmaylov, and Gustavo E. Scuseria. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 125(22):224106, 2006.
- [62] Varun Kundi and Pompozhi Protasis Thankachan. New trans-stilbene derivatives with large two-photon absorption cross-section and non-linear optical susceptibility values - a theoretical investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:12299–12309, 2015.
- [63] H. A. Kurtz, J. J.P. Stewart, and K. M. Dieter. Calculation of the nonlinear optical properties of molecules. *J. Comput. Chem.*, 11(1):82–87, January 1990.
- [64] S. K. Kurtz and T. T. Perry. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *Journal of Applied Physics*, 39(8):3798–3813, 1968.
- [65] Isabelle Ledoux-Rak, Khuyen Hoang-Thi, Anu Anu, and Joseph Zyss. New developments in molecular photonics: from photoswitchable nonlinearities to nonlinear nanoplasmonics, 2011.
- [66] Spike T. Lee, Jun Liu, and Hai-Wei Sun. Combined compact difference scheme for linear second-order partial differential equations with mixed derivative. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 264(Supplement C):23 – 37, 2014.
- [67] Jianping Li. Subroutines for statistical and numerical analysis. <http://ljp.gcess/dct/page/65539>. Accedido en enero de 2017.
- [68] Jianping Li. General explicit difference formulas for numerical differentiation. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 183(1):29 – 52, 2005.
- [69] Ismael Lopez-Duarte, James E. Reeve, Javier Perez-Moreno, Igor Boczarow, Griet Depotter, Jan Fleischhauer, Koen Clays, and Harry L. Anderson. “push-no-pull” porphyrins for second harmonic generation imaging. *Chem. Sci.*, 4:2024–2027, 2013.
- [70] G. Maroulis. *Computational Aspects of Electric Polarizability Calculations: Atoms, Molecules and Clusters*. IOS Press, 2004.

- [71] G. Maroulis. *Atoms, Molecules and Clusters in Electric Fields: Theoretical Approaches to the Calculation of Electric Polarizability*. Series in computational, numerical, and mathematical methods in sciences and engineering. Imperial College Press, 2006.
- [72] George Maroulis. Hyperpolarizability of h₂o. *The Journal of Chemical Physics*, 94(2):1182–1190, 1991.
- [73] R. McWeeny and B.T. Sutcliffe. *Methods of molecular quantum mechanics*. Theoretical chemistry. Academic Press, 1969.
- [74] Stefan Meister, Dawid Schweda, Marcus Dziejzina, Ronny Juhre, Aws Al-Saadi, B'ulent Franke, Bernd Grimm, Sigurd Schrader, Stephanie Benight, Denise Bale, Ilya Kosilkin, Larry, Dalton, and Hans Eichler. Filters and electro-optic modulators on fiber end-faces, 2011.
- [75] Wei Min, Sijia Lu, Markus Rueckel, Gary R. Holtom, and X. Sunney Xie. Near-degenerate four-wave-mixing microscopy. *Nano Letters*, 9(6):2423–2426, 2009. PMID: 19432483.
- [76] Ahmed A. K. Mohammed, Peter A. Limacher, and Benoit Champagne. Finding optimal finite field strengths allowing for a maximum of precision in the calculation of polarizabilities and hyperpolarizabilities. *Journal of Computational Chemistry*, 34(17):1497–1507, 2013.
- [77] Ahmed A.K. Mohammed, Peter A. Limacher, and Paul W. Ayers. Predicting optimal finite field strengths for calculating the first and second hyperpolarizabilities using simple molecular descriptors. *Chemical Physics Letters*, 682:160–167, 2017.
- [78] I. D. Morrison, R. G. Denning, W. M. Laidlaw, and M. A. Stammers. Measurement of first hyperpolarizabilities by hyper-rayleigh scattering. *Review of Scientific Instruments*, 67(4):1445–1453, 1996.
- [79] Sebastien Nenon, Benoit Champagne, and Milena I. Spassova. Assessing long-range corrected functionals with physically-adjusted range-separated parameters for calculating the polarizability and the second hyperpolarizability of polydiacetylene and polybutatriene chains. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:7083–7088, 2014.

- [80] Michael J. G. Peach, Trygve Helgaker, Pawel Salek, Thomas W. Keal, Ola B. Lutnaes, David J. Tozer, and Nicholas C. Handy. Assessment of a coulomb-attenuated exchange-correlation energy functional. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:558–562, 2006.
- [81] Andrzej Sadlej. Medium-size polarized basis sets for high-level correlated calculations of molecular electric properties. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 53:1995–2016, 1988.
- [82] Andrzej J. Sadlej. Medium-size polarized basis sets for high-level-correlated calculations of molecular electric properties. *Theoretica chimica acta*, 79(2):123–140, Mar 1991.
- [83] Andrzej J. Sadlej. Medium-size polarized basis sets for high-level-correlated calculations of molecular electric properties. *Theoretica chimica acta*, 81(1):45–63, Jan 1991.
- [84] Andrzej J. Sadlej. Medium-size polarized basis sets for high-level-correlated calculations of molecular electric properties. *Theoretica chimica acta*, 81(4):339–354, Jul 1992.
- [85] Hideo Sekino and Rodney J. Bartlett. Frequency dependent nonlinear optical properties of molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 85(2):976–989, 1986.
- [86] Hideo Sekino, Yasuyuki Maeda, Muneaki Kamiya, and Kimihiko Hirao. Polarizability and second hyperpolarizability evaluation of long molecules by the density functional theory with long-range correction. *The Journal of Chemical Physics*, 126(1):014107, 2007.
- [87] David P. Shelton and Julia E. Rice. Measurements and calculations of the hyperpolarizabilities of atoms and small molecules in the gas phase. *Chemical Reviews*, 94(1):3–29, 1994.
- [88] Humberto Soscún, Olga Castellano, Yaneth Bermúdez, Carlos Toro, Nestor Cubillán, Alan Hinchliffe, and Xuan Nguyen Phu. B3lyp study of the dipole moment and the static dipole (hyper)polarizabilities of para-nitroaniline in gas phase. *International Journal of Quantum Chemistry*, 106(5):1130–1137, 2006.
- [89] Kyrill Yu. Suponitsky, Yi Liao, and Artam E. Masunov. Electronic hyperpolarizabilities for donor-acceptor molecules with long conjugated bridges: Calcula-

- tions versus experiment. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(41):10994–11001, 2009.
- [90] Kyrill Yu Suponitsky and Artam E. Masunov. Supramolecular step in design of nonlinear optical materials: Effect of $\pi - \pi$ stacking aggregation on hyperpolarizability. *The Journal of Chemical Physics*, 139(9):094310, 2013.
- [91] Jianmin Tao, John P. Perdew, and Adrienn Ruzsinszky. Accurate van der waals coefficients from density functional theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(1):18–21, 2012.
- [92] M.E. Thompson, P.E. Djurovich, S. Barlow, and S. Marder. Organometallic complexes for optoelectronic applications. In D. Michael P. Mingos and Robert H. Crabtree, editors, *Comprehensive Organometallic Chemistry {III}*, pages 101 – 194. Elsevier, Oxford, 2007.
- [93] Takao Tsuneda and Kimihiko Hirao. Long-range correction for density functional theory. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 4(4):375–390, 2014.
- [94] Johan Urdaneta, Yaneth Bermúdez, Federico Arrieta, Merlin Rosales, Néstor Cubillán, Javier Hernández, Olga Castellano, and Humberto Soscún. Theoretical study in gas phase of linear and nonlinear optical properties of the ortho-, meta- and para-nitrophenol isomers. *Theoretical Chemistry Accounts*, 126(1):27–37, May 2010.
- [95] Thierry Verbiest, Stephan Houbrechts, Martti Kauranen, Koen Clays, and Andre Persoons. Second-order nonlinear optical materials: recent advances in chromophore design. *J. Mater. Chem.*, 7:2175–2189, 1997.
- [96] Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, and John P. Perdew. Tests of functionals for systems with fractional electron number. *The Journal of Chemical Physics*, 126(15):154109, 2007.
- [97] Ian Whittall, Andrew McDonagh, Mark G. Humphrey, and Samoc Marek. Organometallic complexes in nonlinear optics ii: Third-order nonlinearities and optical limiting studies. In Robert West and Anthony F. Hill, editors, *Advances in Organometallic Chemistry*, volume 43 of *Advances in Organometallic Chemistry*, pages 349 – 405. Academic Press, 1999.

- [98] Von Y. Yamaguchi, Y. Osamura, J. D. Goddard, and H. F. Schaefer II. *A New Dimension to Quantum Chemistry. Analytic Derivative Methods in Ab Initio Molecular Electronic Structure Theory*, volume 43. Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [99] Takeshi Yanai, David P Tew, and Nicholas C Handy. A new hybrid exchange-correlation functional using the coulomb-attenuating method (cam-b3lyp). *Chemical Physics Letters*, 393(1):51 – 57, 2004.
- [100] G.C. Yang, S.Q. Shi, W. Guan, L. Fang, and Z.M. Su. Hyperpolarizabilities of para-nitroaniline and bis[4-(dimethylamino)phenyl] squaraine: The effects of functional/basis set based on tddft-sos method. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 773(1):9 – 14, 2006.
- [101] Kyohei Yoneda, Masayoshi Nakano, Kotaro Fukuda, and Benoit Champagne. The odd electron density is the guide toward achieving organic molecules with gigantic third-order nonlinear optical responses. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(22):3338–3342, 2012.
- [102] Yan Zhao and Donald G. Truhlar. The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1):215–241, May 2008.
- [103] Rong-Lin Zhong, Hong-Liang Xu, Shi-Ling Sun, Yong-Qing Qiu, and Zhong-Min Su. The excess electron in a boron nitride nanotube: Pyramidal nbo charge distribution and remarkable first hyperpolarizability. *Chemistry - A European Journal*, 18(36):11350–11355.