

Ecuaciones generalizadas de diferencias finitas basadas en series de Taylor para el cálculo de propiedades ópticas no lineales

Taylor-based finite-differences generalized equations for the nonlinear optical properties calculations

Julio Deluque-Gómez¹, Antenor Arcon-Osorio², Néstor Cubillán-Acosta^{3*}

¹Ingeniero Industrial, Grupo de Investigación EFIPRA,

Facultad de Ingenierías, Universidad de La Guajira, Riohacha, Colombia

²Ingeniero Químico, Grupo de Investigación en Biotecnología de Microalgas, Fisicoquímica Aplicada y Estudios Ambientales, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad del Atlántico. Barranquilla, Colombia

³Doctor en Química, Grupo de Investigación en Biotecnología de Microalgas, Fisicoquímica Aplicada y Estudios Ambientales, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad del Atlántico. Barranquilla, Colombia

Email: nestorcubillan@mail.uniatlantico.edu.co

Recibido: 15/02/2018

Aceptado: 15/05/2018

Cite this article as: J. Deluque-Gómez, A. Arcon-Osorio, N. Cubillán-Acosta "Taylor-based finite-differences generalized equations for the nonlinear optical properties calculations", *Prospectiva*, Vol 16, N° 2, 13-23, 2018.

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. Los valores de energía de cada sistema en función del campo eléctrico se calcularon por métodos de teoría del funcional de la densidad. Los resultados se compararon con los obtenidos con las ecuaciones de Kurtz y Kamada. El mejor desempeño se obtuvo con los funcionales HSEH1PBE, MN12SX y N12SX. En conclusión, las ecuaciones generalizadas representan una alternativa viable para el cálculo de β y γ con precisión y exactitud ajustables.

Palabras clave: Diferencias finitas; Campo finito; Hiperpolarizabilidad; DFT; p-Nitroanilina.

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 and 4-cyano-phenol. The field-dependent energy was obtained by Density Functional Theory. The results were compared with the hyperpolarizabilities with the Kurtz and Kamada equations. The best performance was obtained with functionals HSEH1PBE, MN12SX and N12SX. In summary, the generalized equations represent an alternative for β and γ calculations with arbitrary precision and accuracy.

Key words: Finite differences; Finite field; Hyperpolarizability; DFT; p-Nitroaniline.

1. INTRODUCCIÓN

La predicción exacta de propiedades ópticas no lineales (NLO, siglas en inglés de *Non Linear Optics*) mediante métodos mecanocuánticos permite el diseño racional de nuevos materiales, así como una comprensión de la relación entre estas propiedades y la estructura química del material [1]. Existen dos métodos basados en mecánica cuántica para ello [2, 3]: 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 propiedades 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 [3]. 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 propuesto por Kurtz y col. [4], y Maroulis [5] se basa en la aplicación del método de diferencias finitas al cálculo de NLO. El FF es un método sencillo 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 actualización y reformulación hacen del FF un método universalmente aplicable a cualquier nivel de la teoría, con el único requisito de que un programa de química cuántica permita expresar el campo eléctrico en el hamiltoniano. Las desventajas para el FF se centran en su baja eficiencia computacional y la limitada precisión numérica.

Ambas metodologías se han utilizado exitosamente en la predicción de propiedades ópticas lineales y no lineales de moléculas orgánicas [1, 6] e inorgánicas [7]. Sin embargo, la exactitud de los resultados depende de varios factores, entre estos el tamaño del sistema y la correlación electrónica. Los resultados del diseño de materiales sugieren que las moléculas con posibles aplicaciones reales son de gran tamaño, es decir, moléculas con un gran número de átomos [8, 9], oligómeros, polímeros [10], cristales, entre otros. Por otro lado, la correlación electrónica tiene un efecto significativo sobre el valor de las propiedades ópticas no lineales. Ambos factores aumentan el costo computacional y el tiempo de cálculo.

En consecuencia, los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT, siglas en inglés de *Density Functional Theory*) han ganado popularidad en reducción de estos problemas. El creciente y rápido desarrollo de funcionales para aplicaciones diversas

genera un retraso en la actualización del algoritmo CP, permitiendo que el método FF sea la opción viable para el cálculo de NLO. 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 propuestos 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, por ejemplo, método de Cramer [11-14], o por inversión de la matriz del sistema [15-17]. Todos los autores aseguran que los resultados obtenidos con las ecuaciones propuestas son más exactos que aquellos obtenidos con las ecuaciones clásicas [11-17].

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 [11-17]. A partir de las mismas se calcularon las propiedades ópticas no lineales de 2 bencenos *para*-disustituidos con grupos donores y aceptores de densidad electrónica cuyos valores de primera y segunda hiperpolarizabilidad están reportados por Cheng y col. [18]. Las moléculas que se estudiaron son la *p*-nitroanilina y el *p*-cianofenol.

2. TEORÍA

2.1 Teoría óptica

Cuando un campo eléctrico F de alta intensidad (por ejemplo, un láser) incide sobre una molécula, ésta se polariza produciendo una redistribución de cargas que origina una polarización inducida $P(F)$ asociada a un momento dipolar inducido $\mu(F)$. La frecuencia y la fase presentan alteraciones, provocadas por 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:

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

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 las hiperpolarizabilidades de primer y segundo orden, respectivamente. 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 del sistema de coordenadas cartesianas de la molécula.

La ecuación 1 se puede expresar como una función de la energía [3]:

$$E(F) = E_0 + \mu_i F_i + \frac{1}{2!} \alpha_{ij} F_i F_j + \frac{1}{3!} \beta_{ijk} F_i F_j F_k + \frac{1}{4!} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l + \dots \quad (2)$$

donde E_0 es la energía del sistema en ausencia del campo eléctrico, y los coeficientes de la ec. 2 están definidos por:

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

Estos resultados, en muchos casos se deben comparar 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:

$$\alpha_{ave} = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (4)$$

Para γ , la expresión 5 permite determinar un promedio de todas las componentes de la propiedad, y se utiliza en el experimento de generación de terceros armónicos [7, 19, 20]:

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

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. Cuando la respuesta no lineal consiste en la generación de segundos armónicos, la respuesta total viene dada por:

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad \text{Donde: } \beta_i = (\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk}) \quad (6)$$

2.2 Método 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. [4], y las ecuaciones de Kamada y col. [21]. 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 ecuación 2. Al resolver el sistema de

ecuaciones lineales se obtienen las componentes axiales de las propiedades antes mencionadas, aquí mostramos las correspondientes a las hiperpolarizabilidades:

$$\beta_{iii} = \frac{E(F_i) - E(-F_i)}{F_i^3} - \frac{1}{2} \frac{E(2F_i) - E(-2F_i)}{F_i^3} \quad (7)$$

$$\gamma_{iiii} = -6 \frac{E(0)}{F_i^4} + 4 \frac{E(F_i) + E(-F_i)}{F_i^4} - \frac{E(2F_i) + E(-2F_i)}{F_i^4} \quad (8)$$

donde $E(F)$ 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.

Las componentes no-axiales, derivadas mixtas, se obtuvieron aplicando un campo entre los ejes. La expansión en serie de Taylor de la ecuación 2 queda,

$$E(F_i, F_j) = E_0 - \mu_i F_i - \mu_j F_j - \frac{1}{2} \alpha_{ii} F_i^2 - \frac{1}{2} \alpha_{jj} F_j^2 - \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{6} \beta_{iii} F_i^3 - \frac{1}{6} \beta_{jjj} F_j^3 - \frac{1}{2} \beta_{ijj} F_i F_j^2 - \frac{1}{2} \beta_{jii} F_j F_i^2 - \frac{1}{24} \gamma_{iiii} F_i^4 - \frac{1}{24} \gamma_{jjjj} F_j^4 - \frac{1}{6} \gamma_{ijjj} F_i F_j^3 - \frac{1}{6} \gamma_{jiii} F_j F_i^3 - \frac{1}{4} \gamma_{ijij} F_i^2 F_j^2 \quad (9)$$

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

$$\beta_{ijj} = \frac{1}{2} \frac{E(-F_i, -F_j) - E(F_i, F_j) + E(-F_i, F_j) - E(F_i, -F_j)}{F_i F_j^2} + \frac{E(F_i) - E(-F_i)}{F_i F_j^2} \quad (10)$$

$$\gamma_{ijij} = - \frac{4E(0) - [E(-F_i, -F_j) + E(F_i, F_j) + E(-F_i, F_j) + E(F_i, -F_j)]}{F_i^2 F_j^2} + \frac{2[E(F_i) + E(-F_i) + E(F_j) + E(-F_j)]}{F_i^2 F_j^2} \quad (11)$$

Estas ecuaciones permiten el cálculo de las cantidades susceptibles a ser comparadas con las mediciones experimentales: segunda hiperpolarizabilidad promedio (ecuación 5) y primera hiperpolarizabilidad total, β_{tot} .

Kamada y col. [21], propuso otro conjunto de ecuaciones aplicando campos desde $-3F$ hasta $3F$ con un tamaño de paso igual a F . El propósito es obtener valores de propiedades con un error 2 órdenes de magnitud menor que las ecuaciones de Kurtz y col. [4]. Así las ecuaciones obtenidas fueron:

$$\beta_{iii} = \{13[E(F_i) - E(-F_i)] - 8[E(2F_i) - E(-2F_i)] + [E(3F_i) - E(-3F_i)]\} / 8F_i^3 \quad (12)$$

$$\beta_{ijj} = \frac{1}{24F_i^2 F_j} \{38[E(F_i) - E(-F_i)] - 4[E(2F_i) + E(-2F_i)] - 20[E(F_i, F_j) - E(F_i, -F_j) - E(-F_i, F_j) - E(-F_i, -F_j)] + [E(2F_i, F_j) - E(2F_i, -F_j) - E(-2F_i, F_j) - E(-2F_i, -F_j)] + 2[E(F_i, 2F_j) - E(F_i, -2F_j) - E(-F_i, 2F_j) - E(-F_i, -2F_j)]\} \quad (13)$$

$$\gamma_{iiii} = -\{56E(0) - 39[E(F_i) + E(-F_i)] + 12[E(2F_i) + E(-2F_i)] - [E(3F_i) + E(-3F_i)]\} / 6F_i^4 \quad (14)$$

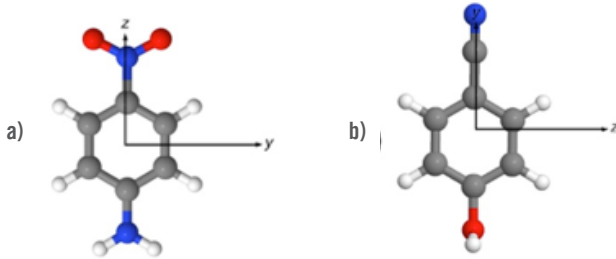
$$\gamma_{ijij} = \{72E(0) - 38[E(F_i) + E(-F_i) + E(F_j) + E(-F_j)] + 2[E(2F_i) + E(-2F_i) + E(2F_j) + E(-2F_j)] + 20[E(F_i, F_j) + E(F_i, -F_j) + E(-F_i, F_j) + E(-F_i, -F_j)] - [E(2F_i, F_j) + E(2F_i, -F_j) + E(-2F_i, F_j) + E(-2F_i, -F_j)] + E(F_i, 2F_j) + E(F_i, -2F_j) + E(-F_i, 2F_j) + E(-F_i, -2F_j)\} / (12F_i^2 F_j^2) \quad (15)$$

3. METODOLOGÍA

Las moléculas que se estudiaron son la *p*-nitroanilina y el *p*-cianofenol y se ubicaron en los ejes coordenados de acuerdo con el orden de prioridad dado por su simetría, como se muestra en la figura 1. El origen del sistema de coordenadas coincide con el centro de masa de la molécula. La energía se calculó resolviendo las ecuaciones de Kohn y Sham, en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad, DFT.

Se utilizaron los siguientes funcionales: con corrección para largo alcance ω B97, LC- ω PBE y HSEH1PBE, con corrección por atenuación coulombica, CAM-B3LYP, con corrección por dispersión ω B97XD, y la familia de funcionales de Thruhar, M11, N12SX y MN12SX. En todos los casos se calcularán las hiperpolarizabilidades de primer y segundo orden, obtenidas con (1) ecuación de diferencias finitas de Kurtz y col. [4], (2) ecuación de diferencias finitas de Kamada y col. [21], y (3) con el conjunto de ecuaciones a deducidas en este trabajo. Los cálculos se realizaron con el programa Gaussian 09 [23]. Se utilizó el conjunto base 6-311++g(3d,3p).

Figura 1. Orientación molecular en el sistema de coordenadas:
a) *p*-nitroanilina y b) *p*-cianofenol.
Figure 1. Molecular orientation in Cartesian coordinates:
a) *p*-nitroaniline y b) *p*-cyanophenol.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Ecuaciones generalizadas para 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 m -ésima en una variable, las derivadas mixtas. Los primeros intentos por generalizar las ecuaciones de diferencias finitas son los reportados por Khan y Ohba [11–14] y Li [15]. Sin embargo, son Albardaneh y col. [16], quienes 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:

$$\frac{\partial^m}{\partial x^m} f(x_s) = \sum_{j=0, j \neq s}^n \frac{(-1)^{(m-1)} m! a_{n-1,s,j}^{(m-1)}}{(x_j - x_s) \prod_{l=0, l \neq j, l \neq s}^n (x_l - x_s)} [f(x_j) - f(x_s)] + R_n^m(x) \quad (16)$$

donde $j, l, s = 0 \dots n$. $a_{n-1,s,j}^{(m-1)}$ es el operador recursivo definido por Li [15]:

$$a_n^{(0)} = a_0(x_1, x_2, \dots, x_n) = x_1 x_2 \dots x_n,$$

$$a_n^{(1)} = a_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = x_1 x_2 \dots x_{n-1} + x_1 x_2 \dots x_{n-2} x_n + \dots + x_2 x_3 \dots x_n,$$

$$a_n^{(2)} = a_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = x_1 x_2 \dots x_{n-2} + \dots + x_3 x_4 \dots x_n, \quad (17)$$

$$a_n^{(n-2)} = a_{n-2}(x_1, x_2, \dots, x_n) = x_1 x_2 + x_1 x_2 + \dots + x_{n-1} x_n,$$

$$a_n^{(n-1)} = a_{n-1}(x_1, x_2, \dots, x_n) = x_1 + x_2 \dots x_n,$$

$$a_n^{(n)} = a_0(x_1, x_2, \dots, x_n) = 1$$

La aplicación de esta ecuación para las hiperpolarizabilidades axiales genera las mismas ecuaciones de Kurtz y col. [4], y Kamada y col. [21]. Si $n = 5$, se obtienen las primeras ecuaciones 7 y 8. Las últimas se obtienen para $n = 7$, ecuaciones 12 y 14. 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 m -ésima, en este trabajo se obtuvo la ecuación de diferencias centrales para β y γ axiales, considerando 9 puntos igualmente espaciados:

$$\beta_{iii} = \{2,92 \times 10^{-2} [E(4F_i) - E(-4F_i)] - 0,30 [E(3F_i) - E(-3F_i)] + 1,41 [E(2F_i) - E(-2F_i)] - 2,03 [E(F_i) - E(-F_i)]\} / F_i^3 \quad (18)$$

$$\gamma_{iii} = \{-11,37 E(0) + 2,92 \times 10^{-2} [E(4F_i) - E(-4F_i)] - 0,40 [E(3F_i) - E(-3F_i)] + 2,82 [E(2F_i) - E(-2F_i)] - 8,13 [E(F_i) - E(-F_i)]\} / F_i^4 \quad (19)$$

aquí se utiliza la misma nomenclatura que en las ecuaciones 7, 8, 12 y 14.

Para las hiperpolarizabilidad entre de los ejes, partimos de la ecuación generalizada de Albardaneh y col. [16], para derivadas parciales:

$$\frac{\partial^{m_1+m_2}}{\partial x_1^{m_1} \partial x_2^{m_2}} f(x_1^{(s_1)}, x_2^{(s_2)}) \approx \sum_{j_2=0, j_2 \neq s_2}^{n_2} \sum_{j_1=0, j_1 \neq s_1}^{n_1} \frac{q_{n_1, s_1, j_1}^{(m_1)} q_{n_2, s_2, j_2}^{(m_2)}}{(x_1^{(j_1)} - x_1^{(s_1)})(x_2^{(j_2)} - x_2^{(s_2)})} \begin{pmatrix} f(x_1^{(j_1)}, x_2^{(j_2)}) \\ -f(x_1^{(j_1)}, x_2^{(s_2)}) \\ -f(x_1^{(s_1)}, x_2^{(j_2)}) \\ +f(x_1^{(s_1)}, x_2^{(s_2)}) \end{pmatrix} \quad (20)$$

donde

$$q_{n,s,j}^{(m)} = \frac{(-1)^m m! a_{n-1,s,j}^{(m-1)}}{\prod_{l=0, l \neq j, l \neq s}^n (x_l - x_j)} \quad (21)$$

Partiendo de puntos igualmente espaciados y considerando los campos aplicados en los métodos de Kurtz y col. [4], y Kamada y col. [21], es decir, campos dobles (2F) y triples (3F) en las direcciones i y j se obtuvieron las siguientes ecuaciones para β :

$$\beta_{ij} = \frac{1}{F_i^2 F_j} \begin{bmatrix} 0,21[E(-2F_j) - E(2F_j)] - 1,66[E(-F_j) - E(F_j)] \\ +6,94 \times 10^{-3} [E(-2F_i, -2F_j) - E(-2F_i, 2F_j) + E(2F_i, -2F_j) \\ - E(2F_i, 2F_j)] - 5,56 \times 10^{-2} [E(-2F_i, -F_j) - E(-2F_i, F_j) \\ + E(2F_i, -F_j) - E(2F_i, F_j)] - 0,11[E(-F_i, -2F_j) - E(-F_i, 2F_j) \\ + E(F_i, -2F_j) - E(F_i, 2F_j)] + 0,89[E(-F_i, -F_j) - E(-F_i, F_j) \\ + E(F_i, -F_j) - E(F_i, F_j)] \end{bmatrix} \quad (22)$$

$$\beta_{iij} = \frac{1}{F_i^2 F_j} \begin{bmatrix} -4,54 \times 10^{-4} [E(-3F_j) - E(3F_j)] + 0,41[E(-2F_j) - E(2F_j)] \\ -2,04[E(-F_j) - E(F_j)] + 1,85 \times 10^{-4} [E(-3F_i, -3F_j) - E(-3F_i, 3F_j) \\ + E(3F_i, -3F_j) - E(3F_i, 3F_j)] - 1,67 \times 10^{-3} [E(-3F_i, -2F_j) \\ - E(-3F_i, 2F_j) + E(3F_i, -2F_j) - E(3F_i, 2F_j)] + 8,33 \times 10^{-3} [\\ E(-3F_i, -F_j) - E(-3F_i, F_j) + E(3F_i, -F_j) - E(3F_i, F_j)] - 2,50 \times 10^{-3} [\\ E(-2F_i, -3F_j) - E(-2F_i, 3F_j) + E(2F_i, -3F_j) - E(2F_i, 3F_j)] - 0,11 [\\ E(-2F_i, -F_j) - E(-2F_i, F_j) + E(2F_i, -F_j) - E(2F_i, F_j)] - 2,50 \times 10^{-3} [\\ E(-F_i, -3F_j) - E(-F_i, 3F_j) + E(F_i, -3F_j) - E(F_i, 3F_j)] - 2,20 \times 10^{-1} [\\ E(-F_i, -2F_j) - E(-F_i, 2F_j) + E(F_i, -2F_j) - E(F_i, 2F_j)] + 1,12 [\\ E(-F_i, -F_j) - E(-F_i, F_j) + E(F_i, -F_j) - E(F_i, F_j)] \end{bmatrix} \quad (23)$$

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

$$\gamma_{ijj} = \frac{1}{F_i^2 F_j} \begin{bmatrix} 6,25E(0) + 0,21[E(-2F_i) + E(2F_i) + E(-2F_j) + E(2F_j)] \\ -3,33[[E(-F_i) + E(F_i) + E(-F_j) + E(F_j)] + 6,94 \times 10^{-3} [\\ E(-2F_i, -2F_j) + E(-2F_i, 2F_j) + E(2F_i, -2F_j) + \square(2F_i, 2F_j)] \\ -0,11[E(-2F_i, -F_j) + E(-2F_i, F_j) + E(2F_i, -F_j) + E(2F_i, F_j)] \\ + [E(-F_i, -2F_j) - E(-F_i, 2F_j) + E(F_i, -2F_j) - E(F_i, 2F_j)] \\ + 1,78[E(-F_i, -F_j) - E(-F_i, F_j) + E(F_i, -F_j) - E(F_i, F_j)] \end{bmatrix} \quad (24)$$

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

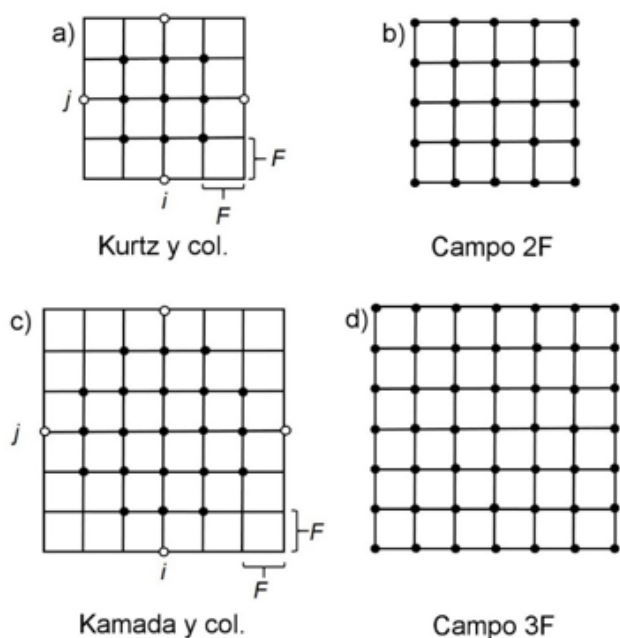
Las ecuaciones mostradas anteriormente no son únicas. La generalización de la ec. 16 permite la obtención de ecuaciones particulares para la precisión y exactitud deseada.

Las diferencias entre las ecuaciones presentadas en este trabajo y las ecuaciones de Kurtz y col. [4], y Kamada y col. [21], radican esencialmente en la distribución de la rejilla. La figura 2 muestra las diferentes configuraciones de rejilla para las ecuaciones de Kurtz y col. [4], (fig. 2a) y para la ec. 22 (fig. 2b). En este orden de ideas, la misma

figura muestra las rejillas correspondientes a la ecuación de Kamada y col. [21], y la obtenida en este trabajo para campos triples (ver figuras 2c-d).

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. [4], tienen un error de truncamiento asociado proporcional a $O(F^2)$. Mientras que en las ecuaciones de Kamada y col. [21], el error es proporcional a $O(F^4)$.

Figura 2. Configuraciones de rejilla para los diferentes esquemas de campo finito.
Figure 2. Grid configuration for each finite field scheme.



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 [23]:

$$\frac{\partial^{m+n}}{\partial x^m \partial y^n} = \square^m \left(\frac{\partial^n}{\partial y^n} \right) \quad (26)$$

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 [23, 24]. Siguiendo este esquema, las ecuaciones 10 y 11 tienen un error de truncamiento asociado de $O(F_i + F_j)$ (Kurtz y col. [4]) y las ecuaciones 13 y 15 de $O(F_i^2 + F_j^2)$ (Kamada y col. [21]).

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 *Hyper-Rayleigh Scattering*, el cálculo de β_{zzz}^2 requiere el cálculo de (β_{zzz}^2) y (β_{zzz}^2) . 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 Primera hiperpolarizabilidad de sistemas moleculares

La tabla 1 muestra los resultados de las componentes del tensor de hiperpolarizabilidad calculados con las ecuaciones 7 y 12, y para campos igual a $4F$ para la molécula *p*-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 muestra el siguiente orden: $M11 < \omega B97 < \omega B97XD < CAM-B3LYP < MN12SX < HSEH1PBE < N12SX$. El funcional $LC-\omega PBE$ 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., [4], y la rejilla $2F$ oscila entre 0,01 y 0,14 %, mientras que los resultados de Kamada y col. [21], con respecto a $3F$ está en el rango de 0,004 a 0,068 %. Esta comparación revela que la contribución de los valores de la energía en las esquinas de la rejilla del campo $2F$ tiene un efecto significativo sobre la componente axial de la hiperpolarizabilidad (ver figuras 2a-b). Por el contrario, en la rejilla $3F$, la mayor presencia de los valores en las regiones centrales de la rejilla provoca una disminución de la contribución de los valores de las esquinas (ver figuras 2c-d). En consecuencia, las diferencias para una rejilla mayor deben ser menor, como se obtuvo en este trabajo. El menor efecto se observó con el funcional $\omega B97$, mientras que, $CAM-B3LYP$ mostró la mayor diferencia.

La *p*-nitroanilina se ha estudiado profundamente desde el punto de vista experimental y teórico. Existen numerosos reportes de las NLO de la misma, y se muestran los más relevantes en la tabla 1. 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 [25] y CCSD [26], aceptados como referencia comparativa para los cálculos teóricos.

Los valores MP2 y MP4, reportado por Urdaneta y col. [25], con el mismo conjunto base que se utilizaron 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. [25], 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 [26] 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 mencionados. La simetría C_{2v} de la *p*-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 EFISHG [27]. El autor reporta el valor de $\beta_{||}$, que para una molécula orientada con el momento dipolar es igual a $\beta_{||} = \left(\frac{3}{5}\right)\beta_z$. De esta manera, el valor de obtenido a partir del valor de $\beta_{||}$ es 1787 ± 73 ua, como se muestra en la tabla 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. [28], compararon una serie de funcionales corregidos por largo alcance para la

evaluación de la hiperpolarizabilidad. El autor concluye que los funcionales HSE, generan resultados comparables con el valor de referencia CCSD. Los resultados obtenidos en este trabajo soportan las conclusiones de Garza y col. [28]. Es necesario resaltar que, hasta donde se tiene conocimiento, este trabajo reporta el primer valor de hiperpolarizabilidad de *p*-nitroanilina con el funcional N12SX.

El *p*-cianofenol no se ha calculado teóricamente, y la medida experimental que existe se realizó con el *p*-metoxicianofenilo. El comportamiento de las componentes axiales y no-axiales de la primera hiperpolarizabilidad sigue el patrón observado para la *p*-nitroanilina (ver tabla 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 *p*-nitroanilina.

Tabla 1. Componentes del tensor de primera hiperpolarizabilidad (β , ua) de *p*-nitroanilina.
Table 1. First hyperpolarizability (β , ua) tensor components for *p*-nitroaniline.

Funcional ^a	CAM-B3LYP	ω B97	ω B97XD	LC- ω PBE	HSEH1PBE	M11	N12S X	MN12 SX	CAM-B3LYP	ω B97	ω B97XD	LC- ω PBE	HSEH1PBE	M11	N12S X	MN12 SX
Campos 2F								Kurtz								
β_{zzz}	1504,6	1274,5	1319,6	1076,4	1638,8	1269,4	1670,2	1545,4	1504,6	1274,5	1319,6	1076,4	1638,8	1269,4	1670,2	1545,4
β_{xxz}	57,1	48,3	52,6	643,4	61,6	51,6	57,0	62,2	57,2	48,3	52,7	409,2	61,6	51,7	57,0	62,2
β_{yyz}	127,5	118,5	120,6	878,8	134,3	125,4	136,4	156,2	127,6	118,5	120,7	470,9	134,3	125,5	136,4	156,3
β_x	57,1	48,3	52,7	643,5	61,8	51,7	57,0	62,0	57,2	48,3	52,7	409,3	61,7	51,8	57,0	62,1
β_y	184,6	166,8	173,3	1522,3	195,8	177,0	193,4	218,5	184,8	166,8	173,4	880,1	195,9	177,2	193,4	218,6
β_z	1632,1	1392,9	1440,4	1955,0	1773,1	1394,7	1806,6	1701,6	1632,2	1393,0	1440,3	1547,1	1773,1	1394,8	1806,6	1701,6
β_{tot}	1643,5	1403,7	1451,7	2560,0	1784,9	1406,9	1817,8	1716,6	1643,6	1403,7	1451,7	1826,4	1785,0	1407,0	1817,8	1716,8
Campos 3F								Kamada								
β_{zzz}	1503,9	1273,3	1318,6	966,7	1638,9	1268,5	1670,3	1545,3	1503,9	1273,3	1318,6	966,7	1638,9	1268,5	1670,3	1545,3
β_{xxz}	57,1	48,3	52,6	769,0	61,6	51,6	57,1	62,2	57,1	48,3	52,6	643,4	61,6	51,6	57,0	62,2
β_{yyz}	127,5	118,5	120,6	1141,5	134,2	125,4	136,4	156,2	127,5	118,5	120,6	878,8	134,3	125,4	136,4	156,2
β_x	57,1	48,3	52,6	769,2	61,8	51,8	57,0	62,0	57,1	48,3	52,6	643,6	61,8	51,7	57,0	62,0
β_y	184,6	166,8	173,3	1910,6	195,8	177,0	193,5	218,5	184,6	166,8	173,3	1522,4	195,8	177,0	193,4	218,5
β_z	1631,3	1391,8	1439,4	2108,0	1773,1	1393,7	1806,7	1701,5	1631,4	1391,8	1439,3	1845,3	1773,1	1393,8	1806,7	1701,5
β_{tot}	1642,7	1402,6	1450,7	2947,1	1785,0	1405,9	1817,9	1716,6	1642,8	1402,6	1450,7	2477,3	1785,0	1405,9	1817,9	1716,6
Campos 4F								Valores de la literatura: teóricos y experimentales								
β_{zzz}	1503,5	1272,3	1318,2	882,8	1638,5	1268,1	1669,9	1544,9	2109,1b	2017,7c	1759,3d	1646,6e	2033,2f			
β_{xxz}	57,0	48,3	52,6	849,3	61,5	51,6	57,1	62,2	-61,6	-62,2	-54,5	-51,4	-55,7			
β_{yyz}	127,5	118,5	120,6	1317,4	134,2	125,3	136,4	156,2	-64,8	-63,8	-117,7	-105,4	-236,9			
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	1982,7	1891,7	1587,1	1489,8	1740,6	1565g	1648i	1787h
β_{tot}	1642,3	1402,2	1450,4	3202,7	1784,5	1405,5	1817,5	1716,2								

^aTodos los valores están expresados en unidades atómicas (ua) de primera hiperpolarizabilidad, 1 ua = $3,206 \times 10^{-53}$ C³ m³ J⁻².^bMP2/6-311++g(3d,3p)[29]; ^cMP4/aug-cc-pVTZ [26]; ^dCCSD/aug-cc-pVTZ [26]; ^eMP4/6-311++g(3d,3p) [25]; ^fCAM-B3LYP/6-311++g(3d,3p) [25]; ^gPBE/límite del conjunto base [30]; ^hEFISH [27]; ⁱRPBE [30].

Tabla 2. Componentes del tensor de primera hiperpolarizabilidad (β , ua) de *p*-cianofenol.
Table 2. First hyperpolarizability (β , ua) tensor components for *p*-cyanophenol.

Funcional ^a	CAM-B3LYP	ω B97	ω B97XD	LC- ω PBE	HSEH1P BE	M11	N12S X	MN12 SX	CAM-B3LYP	ω B97	ω B97XD	LC- ω PBE	HSEH1P BE	M11	N12S X	MN12 SX
Campos 2F								Kurtz								
β_{xxx}	-9,4	-8,6	-9,2	-81,8	-9,7	-7,8	-9,1	-10,3	-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	-286,7	-284	-282,2	-455,1	-284,8	-279,1	-287,6	-231,9
β_{xyy}	-6,2	-5,4	-6,2	601,4	-6,5	-3,5	-7,4	-12,9	-6,2	-5,5	-6,3	361,2	-6,5	-3,4	-7,5	-13
β_{xyx}	10,7	7,3	8,4	215,6	13,2	8,8	14,5	22	10,7	7,3	8,4	143,2	13,2	8,6	14,5	21,9
β_{zzz}	4,6	4,0	4,3	-116	4,9	4,0	4,5	4,9	4,6	4,0	4,3	-66,5	4,9	3,8	4,5	4,9
β_{yzz}	-38,2	-37,5	-38,1	394,8	-40,4	-36,7	-39,2	-43,5	-38,2	-37,6	-38,2	215,2	-40,5	-36,6	-39,2	-43,5
β_x	-15,7	-14,0	-15,4	519,6	-16,1	-11,2	-16,5	-23,3	-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	-278,9	-287,6	-231,9	-286,8	-283,9	-282,2	-455,1	-284,8	-279,0	-287,6	-231,9
β_z	10,6	7,4	8,4	215,6	13,2	8,8	14,5	22,0	10,7	7,3	8,4	143,2	13,1	8,7	14,5	21,9
β_{tot}	287,5	284,3	282,8	723,6	285,5	279,3	288,4	234,1	287,4	284,4	282,8	553,0	285,6	279,4	288,4	234,1
Campos 3F								Kamada								
β_{xxx}	-9,4	-8,6	-9,3	-169	-9,7	-7,9	-9,1	-10,4	-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	-286,7	-283,9	-282,2	-607,7	-284,8	-279	-287,6	-232
β_{xyy}	-6,2	-5,4	-6,2	744,5	-6,4	-3,5	-7,4	-12,9	-6,2	-5,4	-6,2	601,4	-6,5	-3,5	-7,4	-12,9
β_{xyx}	10,6	7,3	8,4	248	13,2	8,8	14,5	22	10,7	7,3	8,4	215,6	13,2	8,8	14,5	22
β_{zzz}	4,6	4,0	4,2	-143,9	5,0	4,0	4,4	4,8	4,6	4,0	4,3	-116	4,9	4,0	4,5	4,9
β_{yzz}	-38,2	-37,4	-38,1	512,8	-40,4	-36,7	-39,1	-43,4	-38,2	-37,5	-38,1	394,8	-40,4	-36,7	-39,2	-43,5
β_x	-15,7	-14,0	-15,4	575,5	-16,1	-11,3	-16,5	-23,3	-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	-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	10,6	7,4	8,4	215,5	13,1	8,8	14,5	22,0
β_{tot}	287,4	284,2	282,7	872,9	285,4	279,2	288,4	234,2	287,4	284,3	282,7	776,4	285,5	279,2	288,4	234,2
Campos 4F								Valores de la literatura: teóricos y experimentales								
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								
β_{xyy}	-6,2	-5,3	-6,1	841,5	-6,4	-3,5	-7,4	-12,9								
β_{xyx}	10,6	7,3	8,5	265,4	13,2	8,9	14,6	22								
β_{zzz}	4,6	4,0	4,2	-160,5	5,0	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	219,9b							
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								

^a Todos los valores están expresados en unidades atómicas (ua) de primera hiperpolarizabilidad, 1 ua = $3,206 \times 10^{-33}$ C³ m³ J⁻¹; ^bEFSH [18].

Al comparar los resultados obtenidos en este trabajo, con los obtenidos por Cheng y col. [18], 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- ω PBE 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 y en segundo lugar a la orientación molecular frente al momento dipolar.

4.3 Segunda hiperpolarizabilidad de sistemas moleculares

Las componentes del tensor de segunda hiperpolarizabilidad para la *p*-nitroanilina se muestran en la tabla 3. 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. [25], presentaron la segunda hiperpolarizabilidad con los métodos MP2, MP4 y CAM-B3LYP con el conjunto base 6-311++g(3d,3p). Los resultados obtenidos en 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. [25], utilizaron 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. Esta tendencia se mantiene para los resultados de γ_{ave} .

El valor experimental, obtenido mediante la técnica EFISHG, y reportado por Cheng y col. [18], es 29,809 ua. El funcional CAM-B3LYP generó el valor más cercano a la propiedad experimental con 35 % y el resto de funcionales se diferencian por alrededor de 40 %. Es necesario mencionar que la segunda hiperpolarizabilidad experimental está influenciada por otros factores que no se consideran en el cálculo teórico: contribución vibracional, efecto del disolvente, entre otros.

En el caso del *p*-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 3). Este resultado sigue la tendencia mostrada por la primera hiperpolarizabilidad para las moléculas estudiadas.

Tabla 3. Componentes del tensor de segunda hiperpolarizabilidad ($\gamma \times 10^{-3}$ ua) de *p*-nitroanilina y *p*-cianofenol.
Table 3. Second hyperpolarizability ($\gamma \times 10^3$ ua) tensor components of *p*-nitroaniline and *p*-cyanophenol.

Funcional	CAM-B3LYP	ω B97	HSEH1PBE	M11	N12SX	MN12SX	CAM-B3LYP	ω B97	ω B97XD	HSEH1PBE	M11	N12SX	MN12SX
p-nitroanilina							p-Cianofenol						
Campos 2F													
γ_{xxxx}	8,40	7,40	8,60	6,80	7,60	7,80	7,60	6,80	7,50	7,80	6,00	7,10	7,50
γ_{yyyy}	10,60	9,40	11,80	10,20	10,20	12,00	34,10	30,20	30,90	38,00	29,20	36,60	37,00
γ_{zzzz}	96,20	87,50	89,00	85,60	86,80	92,50	11,40	10,20	10,40	12,10	10,20	11,40	12,20
γ_{soyy}	-4,43	-4,24	-4,52	-3,53	-3,87	-4,57	-3,56	-2,88	-3,22	-3,08	-2,78	-3,10	-3,54
γ_{sozz}	-4,15	-2,77	-4,04	-2,89	-3,60	-4,42	-4,30	-3,63	-4,44	-4,36	-3,25	-4,26	-4,55
γ_{yyzz}	-0,58	-0,37	-1,04	-0,20	-0,35	-1,25	-4,30	-3,53	-3,16	-3,67	-3,35	-3,61	-36,70
γ_{ave}	19,37	17,91	18,040	17,87	17,79	18,38	5,75	5,43	5,43	7,14	5,33	6,63	6,63
Campos 3F													
γ_{xxxx}	8,36	7,33	8,50	6,83	6,80	7,83	7,53	6,78	7,56	7,73	5,93	7,11	7,6978
γ_{yyyy}	10,73	8,78	11,86	10,50	9,85	12,05	34,38	30,46	30,89	37,76	29,24	36,43	36,94
γ_{zzzz}	96,54	95,23	89,09	85,59	86,76	92,61	11,63	10,60	10,56	12,11	10,23	11,512	12,03
γ_{soyy}	-4,46	-4,39	-4,46	-3,56	-3,79	-4,49	-3,66	-2,93	-3,29	-3,01	-2,82	-3,12	-3,56
γ_{sozz}	-42,24	-2,69	-4,01	-2,83	-3,60	-4,43	-4,308	-3,66	-4,58	-4,35	-3,24	-4,30	-4,53
γ_{yyzz}	-0,69	0,46	-1,06	-0,20	-0,33	-1,27	-4,47	-3,67	-3,14	-3,60	-3,37	-3,64	-3,61
γ_{ave}	19,37	17,83	18,08	17,94	17,74	18,42	5,74	5,47	5397,8	0,00	5,31	6588,4	6,65
Campos 4F													
γ_{xxxx}	8,33	7,29	8,43	6,84	7,52	7,84	7,50	6,77	7,61	7,70	5,88	7,12	7,82
γ_{yyyy}	10,81	9,60	11,88	10,70	9,60	12,07	34,56	30,66	30,89	37,59	29,26	36,32	36,92
γ_{zzzz}	96,75	87,30	89,09	85,57	86,66	92,62	11,77	10,85	10,67	12,12	10,26	11,60	11,91
γ_{soyy}	-4,476	-4,48	-4,41	-3,59	-3,74	-4,45	-3,71	-2,97	-3,33	-2,97	-2,84	-3,13	-3,57
γ_{sozz}	-4,26	-2,65	-3,99	-2,79	-3,60	-4,43	-4,27	-3,68	-4,67	-4,34	-3,23	-4,33	-4,51
γ_{yyzz}	-0,76	-0,51	-1,06	-0,20	-0,32	-1,28	-4,58	-3,75	-3,123	-3,55	-3,38	-3,66	-3,58
γ_{ave}	19,38	17,78	18,09	17,99	17,69	18,44	57,33,	5,50	5,38	7,14	5,30	6,56	6,67
Kurtz													
γ_{xxxx}	8,40	74,00	8,60	6,80	7,60	7,80	7,60	6,80	7,50	7,80	5,99	7,10	7,50
γ_{yyyy}	10,6	9,40	11,80	10,20	10,20	12,00	34,10	30,20	30,90	39,00	29,20	36,60	37,00
γ_{zzzz}	96,20	87,50	89,00	85,60	86,80	92,50	11,40	10,20	10,40	12,10	10,20	11,40	12,20
γ_{soyy}	-4,40	-4,00	-4,60	-3,50	-4,00	-4,60	-3,40	-2,80	-3,01	-3,20	-2,70	-3,10	-3,50
γ_{sozz}	-3,10	-2,90	-4,10	-30,00	-3,60	-4,40	-4,30	-3,60	-4,20	-4,40	-3,30	-4,20	-4,60
γ_{yyzz}	-0,40	-2,00	-0,10	-0,20	-0,40	-1,20	-4,00	-3,30	-3,20	-3,80	-3,30	-3,60	-3,80
γ_{ave}	19,52	18,02	18,00	17,84	17,72	18,38	5,94	5,60	5,56	7,02	5,36	6659,9	6,58
Kamada													
γ_{xxxx}	8,36	7,33	8,50	6,83	7,56	7,83	7,53	6,78	7,56	7,73	5,93	7,11	7,70
γ_{yyyy}	10,73	9,53	11,86	10,50	9,85	12,05	34,38	30,48	30,89	37,76	29,24	36,43	36,94
γ_{zzzz}	96,54	87,38	89,09	85,59	86,76	92,61	11,63	10,60	10,56	12,11	10,23	11,51	12,03
γ_{soyy}	-4,43	-4,24	-4,52	-3,53	-3,87	-4,54	-3,56	-2,88	-3,22	-3,08	-2,78	-3,10	-3,54
γ_{sozz}	-4,15	-2,77	-4,04	-2,89	-3,60	-4,42	-4,30	-3,63	-4,44	-4,36	-3,25	-4,26	-4,55
γ_{yyzz}	-0,58	-0,37	-1,04	-0,20	-0,35	-1,25	-4,23	-3,53	-3,16	-3,67	-3,34	-3,61	-3,67
γ_{ave}	19,46	17,9	18,05	17,93	17,71	18,41	5,84	5,56	5,47	7,080	5,33	6,62	6,62
Valores de la literatura: teóricos y experimentales													
γ_{ave}	37,8b	32c	25,6d	29,8e									

^a Todos los valores están expresados en unidades atómicas (ua) de segunda hiperpolarizabilidad, 1 ua = $6,235 \times 10^{-65}$ C⁴ m⁴ J⁻³. ^b MP2/6-311++g(3d,3p) [29]; ^c MP4/6-311++g(3d,3p) [25]; ^d CAM-B3LYP/6-311++g(3d,3p) [25]; ^e EFISH [18].

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se hizo un estudio de las ecuaciones de diferencias finitas para el cálculo de propiedades ópticas no lineales de las moléculas *p*-nitroanilina y el *p*-cianofenol. 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 generan resultados similares o mejores que aquellos obtenidos por las ecuaciones tradicionales. Las ecuaciones se probaron sobre un conjunto de moléculas con características donador-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 HSEH1PB, N12SX y MN12SX.

REFERENCIAS

- [1] J. 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.
- [2] F. Gu, Y. Aoki, M. Springborg, B. Kirtman, *Calculations on nonlinear optical properties for large systems: The elongation method*. New York: Springer International Publishing, 2014, pp. 34-65.
- [3] G. Maroulis, *Computational Aspects of Electric Polarizability Calculations: Atoms, Molecules and Clusters*. Amsterdam: IOS Press, 2004, pp. 123-130.
- [4] H. A. Kurtz, J. J. Stewart, K. M. Dieter, "Calculation of the nonlinear optical properties of molecules", *Journal of Computational Chemistry*, 11(1), 82–87, 1990.
- [5] G. Maroulis, "Hyperpolarizability of H₂O", *The Journal of Chemical Physics*, 94(2), 1182–1190, 1991.
- [6] F. Castet, E. Bogdan, A. Plaquet, L. Ducasse, B. Champagne, V. Rodriguez, "Reference molecules for nonlinear optics: A joint experimental and theoretical investigation", *The Journal of Chemical Physics*, 136(2), 024506, 2012.
- [7] M. Thompson, P. Djurovich, S. Barlow, S. Marder, "Organometallic complexes for optoelectronic applications", in *Comprehensive Organometallic Chemistry (III)*, D. M. P. Mingos and R. H. Crabtree, Eds. Oxford: Elsevier, 2007, pp. 101 – 194. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0080450474001692>
- [8] F. Castet, M. Blanchard-Desce, F. Adamietz, Y. M. Poronik, D. T. Gryko, V. Rodriguez, "Experimental and theoretical investigation of the first-order hyperpolarizability of octupolar merocyanine dyes", *ChemPhysChem*, 15(12), 2575–2581, 2014.
- [9] L. Chen, G. Yu, W. Chen, C. Tu, X. Zhao, X. Huang, "Constructing a mixed π -conjugated bridge to effectively enhance the nonlinear optical response in the Mobius cyclacene-based systems", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 10 933–10 942, 2014.
- [10] S. Nenon, B. Champagne, M. 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", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 7083–7088, 2014.
- [11] I. R. Khan, R. 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.
- [12] I. R. Khan, R. Ohba, "New finite difference formulas for numerical differentiation", *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 126(1), 269 – 276, 2000.
- [13] I. R. Khan, R. Ohba, N. 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.
- [14] I. R. Khan, R. Ohba, "Taylor series based finite difference approximations of higher degree derivatives", *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 154(1), 115 – 124, 2003.
- [15] J. Li, "General explicit difference formulas for numerical differentiation", *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 183(1), 29 – 52, 2005.
- [16] R. Albadarneh, N. Shawagfeh, Z. Abo-Hammour, "General (n+1)-explicit finite difference formulas with proof", *Applied Mathematical Sciences*, 6(29), 20, 995–1009, 2012.
- [17] H. Hassan, A. Mohamad, G. Atteia, "An algorithm for the finite difference approximation of derivatives with arbitrary degree and order of accuracy", *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 236(10), 2622 – 2631, 2012.
- [18] L. T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. 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), 10 631–10 643, 1991.
- [19] J. L. Bredas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, B. M. Pierce, "Third-order nonlinear optical response in organic materials: Theoretical and experimental aspects", *Chemical Reviews*, 94(1), 243–278, 1994.
- [20] D. P. Shelton, J. E. Rice, "Measurements and calculations of the hyperpolarizabilities of atoms and small molecules in the gas phase", *Chemical Reviews*, 94(1), 3–29, 1994.
- [21] K. Kamada, M. Ueda, H. Nagao, K. Tawa, T. Sugino, Y. Shimizu, K. 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.

- [22] 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, "Gaussian 09 Revision D.01," Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [23] J. Ferziger and M. Peric, *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer Berlin Heidelberg, 2012. <https://books.google.com.co/books?id=BZnvCAAQBAJ>
- [24] S. T. Lee, J. Liu, and H.-W. Sun, "Combined compact difference scheme for linear second-order partial differential equations with mixed derivative," *Journal of Computational and Applied Mathematics*, vol. 264, no. Supplement C, pp. 23 – 37, 2014. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0377042714000089>
- [25] J. Urdaneta, Y. Bermúdez, F. Arrieta, M. Rosales, N. Cubillán, J. Hernández, O. Castellano, H. 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, 2010.
- [26] J. Guthmüller, 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.
- [27] P. Kaatz, E. A. Donley, D. P. Shelton, "A comparison of molecular hyperpolarizabilities from gas and liquid phase measurements", *The Journal of Chemical Physics*, 108(3), 849–856, 1998.
- [28] A. J. Garza, N. A. Wazzan, A. M. Asiri, G. 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), 11 787–11 796, 2014.
- [29] H. Soscún, O. Castellano, Y. Bermúdez, C. Toro, N. Cubillán, A. Hinchliffe, X. N. 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.
- [30] G. Yang, S. Shi, W. Guan, L. Fang, Z. 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.