

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE FÍSICA

# Estudo Teórico de (Hiper)Polarizabilidades de Cristais Orgânicos

Orlei Luiz dos Santos

Goiânia - 2016

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

**1. Identificação do material bibliográfico:**       Dissertação       Tese

**2. Identificação da Tese ou Dissertação**

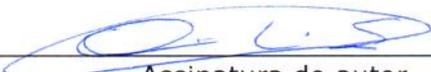
Nome completo do autor: Orlei Luiz dos Santos

Título do trabalho: Estudo Teórico de (Hiper)Polarizabilidades de Cristais Orgânicos

**3. Informações de acesso ao documento:**

Concorda com a liberação total do documento  SIM       NÃO<sup>1</sup>

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

  
\_\_\_\_\_  
Assinatura do autor

Data: 25/11/2016

<sup>1</sup> Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE FÍSICA

# Estudo Teórico de (Hiper)Polarizabilidades de Cristais Orgânicos

Orlei Luiz dos Santos

Tese apresentada ao Instituto de Física  
da Universidade Federal de Goiás como  
parte dos requisitos para obtenção do  
título de Doutor em Física.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca

Goiânia - 2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Santos, Orlei Luiz dos  
Estudo Teórico de (Hiper)Polarizabilidades de Cristais Orgânicos  
[manuscrito] / Orlei Luiz dos Santos. - 2016.  
vii, 64 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2016.  
Bibliografia.  
Inclui gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Efeitos de ambiente. 2. Propriedades Elétricas. 3. Cristais orgânicos. I. Fonseca, Tertius Lima da, orient. II. Título.

CDU 539



**Universidade Federal de Goiás**  
**Instituto de Física**  
**Programa de Pós-Graduação em Física**

Ata Nº 27 de defesa de tese de Orlei Luiz dos Santos para obtenção do título de Doutor em Física.

Aos 27 dias do mês de outubro de 2016, às 10h00, no Miniauditório do Instituto de Física da UFG, reuniu-se a Banca Examinadora indicada pela Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação, aprovada pelo Conselho Diretor e designada pela Diretoria do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, composta pelo Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca (orientador e presidente da Banca – IF/UFG), Prof. Dr. Ricardo Gargano (IF/UnB), Prof. Dr. João Batista Lopes Martins (IQ/UnB), Prof. Dr. Ladir Cândido da Silva (IF/UFG) e Prof. Dr. Márcio Adriano Rodrigues Souza (IF/UFG) para julgar a tese de doutorado de Orlei Luiz dos Santos, intitulada: “Estudo teórico de (hiper) polarizabilidades de cristais orgânicos”. O Presidente abriu os trabalhos agradecendo a presença dos membros da Banca Examinadora e concedeu a palavra a Orlei Luiz dos Santos, que expôs detalhadamente seu trabalho. Em seguida, os membros da Banca fizeram suas considerações e procederam à arguição do candidato. Concluída essa etapa, a Banca, em sessão fechada, deu prosseguimento ao julgamento do trabalho, atribuindo os seguintes conceitos:

Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca (orientador)

Aprovado

Prof. Dr. Ricardo Gargano (IF/UnB)

APROVADO

Prof. Dr. João Batista Lopes Martins (IQ/UnB)

APROVADO

Prof. Dr. Ladir Cândido da Silva (IF/UFG)

Aprovado

Prof. Dr. Márcio Adriano Rodrigues Souza (IF/UFG)

Aprovado

Novamente em sessão aberta, o presidente da Banca anunciou o resultado final do julgamento, declarando o candidato Orlei Luiz dos Santos Aprovado pela Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e lavrou-se a presente ata que segue assinada pelos membros da Banca Examinadora.

Goiânia, 27 de outubro de 2016.

Tertius L. Fonseca  
Prof. Dr. Tertius L. da Fonseca

Ricardo Gargano  
Prof. Dr. Ricardo Gargano

João B. Lopes Martins  
Prof. Dr. João B. Lopes Martins

Ladir C. da Silva  
Prof. Dr. Ladir C. da Silva

Márcio A. Rodrigues Souza  
Prof. Dr. Márcio A. Rodrigues Souza

À minha amada esposa Nayara e aos meus queridos filhos Olívia e Bernardo.

“Seja a mudança que você quer ver no mundo.”  
Mahatma Ghandi

“As pessoas boas merecem nosso amor, as pessoas ruins precisam dele.”  
Madre Teresa de Calcutá

# Agradecimentos

- A Deus, por possibilitar a realização deste trabalho.
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca, pela dedicação e, principalmente, pela paciência em me orientar.
- Aos meus pais, Aleir e Francival, pelo exemplo e incentivo.
- Ao programa de pós-graduação em Física da Universidade Federal de Goiás, por me oferecer esta oportunidade.
- Aos meus amigos do Instituto Federal de Goiás, Cláudio da Silva, Fabiano Caetano e Emílio Santiago, pelo companheirismo e incentivo tão essenciais na concretização deste trabalho.
- À CAPES e à FAPEG, pelo suporte financeiro.

# Conteúdo

<b>Resumo</b>	<b>vi</b>
<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Métodos Teóricos</b>	<b>4</b>
2.1 Introdução . . . . .	4
2.2 Método de Hartree-Fock . . . . .	4
2.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	5
2.2.2 Princípio da Exclusão de Pauli . . . . .	6
2.2.3 Determinante de Slater . . . . .	7
2.2.4 Operadores e Elementos de Matriz . . . . .	8
2.2.5 Equação de Hartree-Fock . . . . .	11
2.2.6 Equação de Hartree-Fock-Roothaan . . . . .	13
2.3 Energia de Correlação Eletrônica . . . . .	15
2.3.1 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger . . . . .	15
2.3.2 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset . . . . .	18
2.4 Funções Base . . . . .	20
2.5 Cálculo das Cargas Parciais - CHELPG . . . . .	23
2.6 Processo Iterativo de Polarização . . . . .	24
2.7 Cálculo das Propriedades Elétricas - Campo Finito . . . . .	25
<b>3 Ureia</b>	<b>27</b>
3.1 Introdução . . . . .	27
3.2 Teste do Campo . . . . .	29
3.3 Efeitos de Funções Base . . . . .	29
3.4 Efeitos do Tamanho do Cluster . . . . .	30
3.5 Cargas Parciais . . . . .	35
3.6 Propriedades Elétricas . . . . .	36

3.7	Susceptibilidades Macroscópicas . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Tioureia</b>	<b>42</b>
4.1	Introdução . . . . .	42
4.2	Cargas Parciais . . . . .	43
4.3	Propriedades Elétricas . . . . .	45
4.4	Susceptibilidades Macroscópicas . . . . .	47
<b>5</b>	<b>3-metil-4-nitropiridina-1-óxido (POM)</b>	<b>48</b>
5.1	Introdução . . . . .	48
5.2	Cargas Parciais . . . . .	50
5.3	Propriedades Elétricas . . . . .	53
5.4	Susceptibilidades Macroscópicas . . . . .	55
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>57</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>61</b>

# Lista de Tabelas

3.1	Resultados MP2/aug-cc-pVDZ de algumas propriedades elétricas (em unidades atômicas) da ureia em fase isolada para diferentes valores de campo aplicado (em unidades de $10^{-4}$ ua). . . . .	29
3.2	Resultados MP2 das propriedades elétricas (em unidades atômicas) da ureia em fase isolada utilizando-se diferentes conjuntos de funções base. . . . .	30
3.3	Resultados CHELPG para o processo de convergência das cargas parciais (em unidades de carga elementar) para os átomos da ureia em um cluster 5x5x5 tratando uma molécula de forma explícita. . . . .	31
3.4	Resultados CHELPG para o processo de convergência das cargas parciais (em unidades de carga elementar) para os átomos da ureia em um cluster 7x7x7 tratando uma molécula de forma explícita. . . . .	32
3.5	Resultados CHELPG para o processo de convergência das cargas parciais (em unidades de carga elementar) para os átomos da ureia em um cluster 9x9x9 tratando uma molécula de forma explícita. . . . .	32
3.6	Resultados MP2/aug-cc-pVDZ para o processo de convergência do módulo do momento de dipolo (em unidades atômicas) em diferentes tamanhos de cluster tratando uma molécula de ureia de forma explícita. A diferença percentual $\Delta\%$ é calculada utilizando-se os dados do passo “0” (isolado) e do passo “7” (convergado). A referência [54] apresenta um resultado experimental para o momento de dipolo obtido por difração com um valor de 2,58 ua. Os valores calculados aqui se diferenciam em apenas 16% do valor experimental. . . . .	33
3.7	Resultados CHELPG para as cargas parciais (em unidades de carga elementar) da ureia calculadas em cluster 9x9x9 tratando uma, duas e quatro moléculas explícitas. . . . .	36
3.8	Resultados MP2/aug-cc-pVDZ para o processo de convergência algumas propriedades elétricas (em unidades atômicas) da molécula de ureia em um cluster 9x9x9. Definições das hiper(polarizabilidades: $\langle\alpha\rangle = (\alpha_{aa} + \alpha_{bb} + \alpha_{cc})/3$ , $\beta_c = \beta_{aac} + \beta_{bbc} + \beta_{ccc}$ e $\beta_{tot} = (\beta_a^2 + \beta_b^2 + \beta_c^2)^{1/2}$ . . . . .	37
3.9	Resultados MP2/aug-cc-pVDZ para o processo de convergência de $\alpha_{aa}$ , $\alpha_{cc}$ , $\langle\alpha\rangle$ , $\beta_{abc}$ e $\beta_{tot}$ (em unidades atômicas) da célula de ureia em um cluster 9x9x9. . . . .	38

3.10	Resultados MP2/aug-cc-pVDZ para as susceptibilidades linear e não-linear de segunda ordem (em pm/V) do cristal de ureia. Resultados teóricos e experimentais de outros autores foram incluídos para comparação. . . . .	40
4.1	Comparativo dos resultados CHELPG para as cargas parciais (em unidades de carga elementar) da ureia e da tioureia isoladas e convergidas calculadas em um cluster 9x9x9 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ. . . . .	44
4.2	Resultados MP2/aug-cc-pVDZ para o momento de dipolo, a polarizabilidade linear e para primeira hiperpolarizabilidade (em unidades atômicas) da molécula de tioureia. . . . .	45
4.3	Resultados MP2/aug-cc-pVDZ para a polarizabilidade linear (em unidades atômicas) da célula de tioureia. . . . .	46
4.4	Resultados MP2/aug-cc-pVDZ para as susceptibilidades linear do cristal de tioureia. Resultados teóricos e experimentais não foram encontrados para comparação. . . . .	47
5.1	Resultados CHELPG para as cargas parciais (em unidades de carga elementar) do composto POM isolado e convergido calculadas em um cluster 9x9x9 com o conjunto de funções base 6-31+G(d). . . . .	51
5.2	Resultados MP2/6-31G+(d) isolados e embebidos para as propriedades elétricas (em unidades atômicas) para a molécula, o dímero e a célula do composto POM calculadas em um cluster 9x9x9. . . . .	53
5.3	Resultados MP2/6-31+G(d) para as susceptibilidades linear e não-linear de segunda ordem (em pm/V) do composto POM. Resultados teóricos de outros autores foram incluídos para comparação. . . . .	56

# Lista de Figuras

3.1	Estrutura molecular da ureia. . . . .	28
3.2	Célula unitária da ureia. . . . .	28
3.3	Esquematisação de um cluster 3x3x3: (i) visualização tridimensional e (ii) bidimensional destacando a célula unitária central. . . . .	31
3.4	Convergência da componente dominante do momento de dipolo de uma molécula de ureia. . . . .	34
3.5	Estrutura cristalina da célula de ureia. A célula unitária é composta por 2 moléculas, mas considerou-se ao longo do trabalho a célula extendida composta por 2 células unitárias ou 4 moléculas. . . . .	35
4.1	Estrutura molecular da tioureia. . . . .	43
4.2	Estrutura cristalina da tioureia. A célula unitária é composta por 4 moléculas. . . . .	43
5.1	Estrutura molecular do composto POM. . . . .	49
5.2	Estrutura cristalina do composto POM. A célula unitária é composta por 4 moléculas. São apresentados os eixos cristalinos $a$ e $b$ . . . . .	49
5.3	Convergência do momento de dipolo da molécula e da célula do composto POM. . . . .	52

# Resumo

Neste trabalho são apresentados os resultados para o momento de dipolo e para as (hi-per)polarizabilidades estáticas dos cristais de ureia, tiourea e 3-metil-4-nitropiridina-1-óxido sob o efeito do ambiente cristalino. Utilizou-se a aproximação de Hartree-Fock juntamente com a teoria de Møller-Plesset de segunda ordem para se incluir os efeitos de correlação eletrônica nas propriedades elétricas dos compostos. Essas propriedades foram calculadas através do método numérico de campo finito. Os efeitos de polarização foram incluídos através de um processo eletrostático iterativo, onde as moléculas adjacentes ao composto de referência são tratadas como cargas pontuais. Todos os compostos revelaram-se bastante sensíveis aos efeitos de ambiente, especialmente no que se refere ao momento de dipolo e à primeira hiperpolarizabilidade. As polarizabilidades lineares apresentaram variações insignificantes dos valores em relação aos resultados isolados. Contudo, em todos os compostos, ela apresentou comportamento aditivo. Adicionalmente, foi possível estimar valores para as propriedades elétricas macroscópicas e verificar uma razoável concordância com outros resultados teóricos e/ou experimentais.

# Abstract

This work presents the results for the dipole moment and the static (hyper)polarizabilities of urea, thiourea and 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide crystals under the influence of the crystalline environment. We have used the approach of Hartree-Fock together with Møller-Plesset theory of second order to include the effects of electronic correlation in the electrical properties of the compounds. These properties were calculated using the numerical method of finite field. The polarization effects were included using an iterative electrostatic process where the neighboring molecules to the reference compound are treated as point charges. All compounds were found to be very sensitive to environmental effects, especially with regard to the dipole moment and the first hyperpolarizability. The linear polarizabilities presented insignificant variations of the values in relation to the isolated results. However, in all of the compounds, it showed an additive behavior. Additionally, it was possible to estimate values for the macroscopic electrical properties and verify a reasonable agreement with other theoretical and/or experimental results.

# Capítulo 1

## Introdução

O estudo das propriedades ópticas não-lineares (NLO, na sigla em inglês) de cristais é um campo de pesquisa atual, tanto do ponto de vista teórico como experimental [1–20]. Já é bem estabelecido na literatura que a aplicabilidade óptica de um dado composto é determinada pelo valor de suas propriedades no estado sólido. Do ponto de vista teórico, cálculos *ab initio* que incluam efeitos de correlação eletrônica com alto grau de precisão têm sido utilizados como uma ferramenta eficaz para determinar a estrutura eletrônica e as propriedades elétricas de sistemas em fase isolada. Contudo, há uma necessidade de se considerar os efeitos dos vizinhos para uma descrição apropriada das propriedades NLO em fase sólida. Deste modo, o projeto de materiais NLO mais eficientes requer modelos teóricos que descrevam os detalhes das propriedades estruturais e eletrônicas no ambiente cristalino.

Recentemente tem havido muitos estudos [2–5,8,9,21–25] e, conseqüentemente, um relevante progresso no estudo das propriedades elétricas de moléculas sob a influência de meios cristalinos. Isto deve, principalmente, porque os efeitos de interações intermoleculares são de grande importância na obtenção dos valores das propriedades moleculares na fase sólida e também porque nem todas as propriedades elétricas possuem caráter aditivo. Caso a aditividade fosse uma regra geral, seria possível estimar o valor de uma dada propriedade elétrica em um cristal a partir do seu resultado em fase isolada. Nos últimos anos, vários métodos teóricos vem sendo desenvolvidos com o objetivo de descrever o ambiente cristalino que circunda uma dada molécula de referência, bem como seu efeito sobre as propriedades da mesma. Dentre estes

métodos, podem-se destacar: o modelo de gás orientado [9,21], que envolve o uso de um fator de correção do campo local para incluir os efeitos do ambiente molecular e que considera o caráter aditivo de suas propriedades; a aproximação da supermolécula [3,4,8], onde os cálculos das propriedades são realizados para pedaços do cristal que vão além de uma única molécula (dímeros, células, etc.), contabilizando, deste modo, efeitos de interações intermoleculares; o esquema multiplicativo [4,8], onde é possível estimar os valores de propriedades para o cristal a partir de resultados obtidos para moléculas isoladas e/ou dímeros, trímeros, etc., introduzindo um fator de proporcionalidade para cada sistema e extrapolando para um cristal; e o método de interação eletrostática [2,3,5,22–25], no qual se considera os vizinhos ao composto de referência como cargas ou dipolos pontuais e aplica-se um processo iterativo objetivando a convergência dos resultados (cargas ou dipolo elétrico), o que é interpretado como sendo o equilíbrio eletrostático entre o composto e sua vizinhança. Este último desperta bastante interesse pela sua simplicidade de aplicação. Spackman e colaboradores [2] têm usado uma abordagem iterativa para polarizar moléculas em ambientes cristalinos. Seu método utiliza o valor do momento de dipolo de uma molécula isolada para estimar o campo elétrico em todo o ambiente cristalino e, deste modo, consegue mensurar a influência do meio sobre o composto de referência. As propriedades de cada molécula são obtidas através de um processo autoconsistente no qual se converge o momento de dipolo. Resultados utilizando o método Hartree-Fock (detalhes deste método serão discutidos na Seção 2.2) e os conjuntos de funções base 6-31G(d,p) e 6-31++G(d,p) mostraram que o tratamento de ambientes cristalinos utilizando esta metodologia pode aumentar o momento de dipolo em até 40%, em comparação com resultados de sistemas isolados.

No presente trabalho utiliza-se um procedimento alternativo, mas ainda baseado no esquema iterativo de interação eletrostática, para estimar o efeito do ambiente cristalino nas propriedades elétricas de alguns compostos: ureia, tioureia e 3-metil-4-nitropiridina-1-óxido (POM). No procedimento adotado aqui, inclui-se os efeitos de ambiente fazendo o tratamento das moléculas vizinhas ao composto de referência considerando-as como cargas pontuais. Maiores detalhes desta metodologia serão discutidos na Seção 2.6. Em um trabalho recente, Welch e colaborado-

---

res [26] utilizaram este modelo de carga pontual para calcular a energia de indução do momento de dipolo em cristais orgânicos, obtendo uma boa concordância com resultados experimentais. Em um outro trabalho, Fonseca e colaboradores [3] utilizaram este método para investigar as propriedades elétricas de um cristal de L-arginina fosfatada e monohidratada obtendo resultados satisfatórios, especialmente para o momento de dipolo, onde observou-se uma concordância razoável com resultados experimentais.

É apresentado aqui um estudo teórico das propriedades elétricas de alguns cristais, com uma atenção especial dada para a primeira hiperpolarizabilidade estática. A escolha destes compostos é motivada pela existência de um número razoável de trabalhos publicados na literatura referentes a cada um deles. Isto permite realizar comparações dos resultados obtidos com diferentes metodologias e também possibilita verificar a confiabilidade numérica dos dados calculados a partir do método com cargas pontuais. Para o desenho da estrutura eletrônica são utilizados dados experimentais [27–29]. O momento de dipolo e as polarizabilidades dos sistemas moleculares são determinadas através de métodos de química quântica em nível *ab initio*, que nos fornecem resultados de boa confiabilidade quantitativa. O tratamento do ambiente cristalino é feito através do método de interação eletrostática, onde as moléculas vizinhas são tratadas como cargas pontuais.

Os cálculos das propriedades elétricas foram realizados através do método de Campo Finito (FF, na sigla em inglês). Este método é baseado no princípio de que se um sistema eletrônico é perturbado por um campo elétrico externo, haverá uma alteração do valor da sua energia, de modo que ela passa a ser escrita em função do momento de dipolo e das polarizabilidades (linear e não-linear) [1]. Assim, o FF é um método numérico que obtém expressões para as propriedades elétricas a partir da solução de um sistema de equações. Este sistema de equações é construído através de expressões da energia com a aplicação de campos elétricos de diferentes intensidades e orientações. Maiores detalhes deste método serão fornecidos na Seção 2.7.

# Capítulo 2

## Métodos Teóricos

### 2.1 Introdução

Este capítulo será destinado à descrição dos aspectos gerais relacionados aos métodos teóricos utilizados nos cálculos deste trabalho. Primeiramente serão expostos os métodos utilizados para o cálculo da energia e inclusão da correlação eletrônica. Na sequência há uma seção destinada aos conjuntos de funções base. É apresentado também o procedimento adotado para o tratamento do ambiente cristalino. Por fim, é abordado o método empregado para o cálculo das propriedades elétricas.

### 2.2 Método de Hartree-Fock

Para um dado sistema quântico, a equação de Schrödinger independente do tempo é dada por

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1)$$

onde  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{R}$  referem-se às coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente,  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  é a autofunção do sistema,  $E$  é a energia total e  $H(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  é o operador Hamiltoniano molecular não-relativístico. Este operador pode ser escrito, para um sistema composto de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, como

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.2)$$

com  $M_A$  sendo a massa do núcleo  $A$ ,  $r_{iA}$  a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ ,  $Z_A$  o número atômico do núcleo  $A$ ,  $r_{ij}$  a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$  e  $R_{AB}$  a distância entre os núcleos  $A$  e  $B$ . Com o objetivo de facilitar sua manipulação, a equação (2.2) foi escrita em unidades atômicas. Neste sistema de unidades, utiliza-se o raio de Bohr para o comprimento, o hartree para a energia e os dados do elétron ( $e$  e  $m_e$ ) para a carga e a massa. Os dois primeiros termos da equação (2.2) são as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, o terceiro termo é a atração entre elétrons e núcleos, o quarto é a repulsão entre os elétrons e, por fim, o quinto termo é a repulsão entre os núcleos.

Em termos práticos, a equação (2.1) só pode ser resolvida, sem a utilização de aproximações, para átomos hidrogenóides. Nos demais casos, faz-se algumas considerações razoáveis, como por exemplo, a aproximação de Born-Oppenheimer, que discutiremos a seguir.

### 2.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer implica em escrever  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  como um produto de uma função eletrônica, que depende parametricamente das coordenadas nucleares, e uma função nuclear, que depende explicitamente das coordenadas nucleares,

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi^{elet}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi^{nuc}(\mathbf{R}). \quad (2.3)$$

Esta aproximação se sustenta no fato de que a massa do elétron é muito menor que a massa do núcleo. O Hamiltoniano é também separado em duas partes, uma nuclear e uma eletrônica,

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = H^{elet}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + H^{nuc}(\mathbf{R}). \quad (2.4)$$

Assim, o Hamiltoniano eletrônico e a respectiva equação de Schrödinger serão escritos como

$$H^{elet}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.5)$$

e

$$H^{elet}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi^{elet}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E^{elet}\Psi^{elet}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.6)$$

Definindo a energia total da molécula para uma dada configuração dos núcleos como

$$E^{tot}(\mathbf{R}) = E^{elet} + \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.7)$$

O Hamiltoniano nuclear e sua respectiva equação de Schrödinger são dados por

$$H^{nuc}(\mathbf{R}) = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E^{tot}(\mathbf{R}) \quad (2.8)$$

e

$$H^{nuc}(\mathbf{R})\Psi^{nuc}(\mathbf{R}) = E\Psi^{nuc}(\mathbf{R}). \quad (2.9)$$

A aproximação [30]

$$T^{nuc}\Psi^{nuc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi^{elet}(\mathbf{r}; \mathbf{R})T^{nuc}\Psi^{nuc}(\mathbf{R}) \quad (2.10)$$

foi utilizada para escrever as equações (2.5) e (2.9), onde  $T^{nuc}$  é o operador energia cinética dos núcleos. Com os núcleos fixos em uma dada posição é possível calcular  $\Psi^{elet}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ , uma vez que os movimentos eletrônicos e nucleares foram separados.

Neste trabalho será considerado apenas o problema eletrônico, constituído pelas equações (2.5) a (2.7) e o objetivo das seções que se seguem é resolvê-las. Ressalta-se que, por simplicidade, os sobrescritos referentes à parte eletrônica serão suprimidos.

## 2.2.2 Princípio da Exclusão de Pauli

Para uma descrição mais detalhada do Hamiltoniano eletrônico, deve-se especificar as informações do spin. Isto pode ser feito definindo as funções  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$  que correspondem aos dois possíveis estados de spin, *up* e *down*. Estas funções precisam ser definidas de modo que sejam completas e ortonormais, ou seja,

$$\int \alpha^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = 1 \quad \iff \quad \langle \alpha|\alpha \rangle = \langle \beta|\beta \rangle = 1 \quad (2.11)$$

e

$$\int \alpha^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = 0 \quad \iff \quad \langle \alpha|\beta \rangle = \langle \beta|\alpha \rangle = 0. \quad (2.12)$$

Com isto, a descrição dos elétrons passa a ser em termos das três coordenadas espaciais  $\mathbf{r}(x, y, z)$  e da coordenada de spin  $\omega$ . Para simplificar, é conveniente definir uma coordenada

$\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \omega)$  que englobe as quatro. Deste modo, a função de onda para um dado elétron será descrita através dos spin-orbitais<sup>1</sup>. Assim, a função de onda para um sistema com  $N$  elétrons é escrita como  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ .

O princípio da exclusão de Pauli, também conhecido como princípio da antissimetria, diz que a função de onda para um sistema com mais de um elétron deve ser antissimétrica mediante a troca de coordenadas  $\mathbf{x}$  de quaisquer dois elétrons. Deste modo, têm-se que

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_a, \dots, \mathbf{x}_b, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_b, \dots, \mathbf{x}_a, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.13)$$

O próximo passo agora é encontrar uma forma para a função de onda eletrônica que obedeça o princípio da antissimetria. Isto é obtido escrevendo  $\Psi$  em termos de um determinante de Slater, que será definido na seção seguinte.

### 2.2.3 Determinante de Slater

Considere um sistema composto por dois elétrons ocupando os spin-orbitais  $\chi_1$  e  $\chi_2$ . A função de onda para este sistema pode ser escrita como o produto dos spin-orbitais de cada um dos elétrons

$$\Psi_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2). \quad (2.14)$$

Invertendo-se  $\mathbf{x}_1$  com  $\mathbf{x}_2$ , temos

$$\Psi_{21}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1). \quad (2.15)$$

Para obedecer a condição de antissimetria, a função de onda normalizada será

$$\Psi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)], \quad (2.16)$$

onde  $1/\sqrt{2}$  é o fator de normalização. Esta expressão pode ser escrita na forma de um determinante

$$\Psi_0(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_1(\mathbf{x}_2) \\ \chi_2(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \quad (2.17)$$

---

<sup>1</sup>Spin-orbital ( $\chi$ ): função de onda de um elétron que descreve sua distribuição espacial e seu estado de spin.  $\chi(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{r})\alpha(\omega)$  ou  $\chi(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{r})\beta(\omega)$

que é chamado de determinante de Slater. Se tivermos um sistema com  $N$  elétrons,

$$\Psi_0(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_1(\mathbf{x}_N) \\ \chi_2(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N(\mathbf{x}_1) & \chi_N(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N). \quad (2.18)$$

## 2.2.4 Operadores e Elementos de Matriz

Para um sistema composto por dois elétrons, o Hamiltoniano é dado por

$$H = \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \left( -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{2A}} \right) + \frac{1}{r_{12}}. \quad (2.19)$$

Para simplificar, define-se

$$h(\mathbf{x}_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.20)$$

e, analogamente,

$$h(\mathbf{x}_2) = -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{2A}}. \quad (2.21)$$

A soma das equações (2.20) e (2.21) formam o operador  $\mathcal{O}_1$  que inclui todos os operadores de 1 elétron. O termo  $\mathcal{O}_2 = r_{12}^{-1}$  é o operador de dois elétrons.

Para obter a energia deste sistema, é preciso calcular as integrais  $\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_1 | \Psi_0 \rangle$  e  $\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_2 | \Psi_0 \rangle$ .

Com o objetivo de simplificar, será utilizada a seguinte notação  $\mathbf{x}_i \rightarrow i$ .

A contribuição do operador de um elétron será contabilizada separando os termos do primeiro e do segundo elétron. Assim, substituindo-se  $\Psi_0$  dada pela equação (2.16), obtém-se para o termo do primeiro elétron

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | h(1) | \Psi_0 \rangle &= \iint dV_1 dV_2 \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(1)\chi_2(2) - \chi_1(2)\chi_2(1)] \right]^* \times \\ &\quad h(1) \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(1)\chi_2(2) - \chi_1(2)\chi_2(1)] \right] \\ &= \frac{1}{2} \iint dV_1 dV_2 \left[ \chi_1^*(1)\chi_2^*(2)h(1)\chi_1(1)\chi_2(2) - \right. \\ &\quad \chi_1^*(1)\chi_2^*(2)h(1)\chi_1(2)\chi_2(1) - \chi_1^*(2)\chi_2^*(1)h(1)\chi_1(1)\chi_2(2) + \\ &\quad \left. \chi_1^*(2)\chi_2^*(1)h(1)\chi_1(2)\chi_2(1) \right]. \quad (2.22) \end{aligned}$$

Tomando o primeiro termo da equação (2.22)

$$\iint dV_1 dV_2 \chi_1^*(1) \chi_2^*(2) h(1) \chi_1(1) \chi_2(2) = \int dV_1 \chi_1^*(1) h(1) \chi_1(1) \int dV_2 \chi_2^*(2) \chi_2(2). \quad (2.23)$$

A segunda integral da equação (2.23) será igual a 1, pois os spin-orbitais são normalizados. De forma análoga, a quarta integral assumirá a mesma forma que a equação (2.23), apenas substituindo o spin-orbital 1 pelo spin-orbital 2. Tomando agora o segundo termo da equação (2.22)

$$\iint dV_1 dV_2 \chi_1^*(1) \chi_2^*(2) h(1) \chi_1(2) \chi_2(1) = \int dV_1 \chi_1^*(1) h(1) \chi_2(2) \int dV_2 \chi_2^*(1) \chi_1(2). \quad (2.24)$$

Considerando a ortogonalidade dos spin-orbitais, a segunda integral na equação (2.24) será nula. Analogamente, a terceira integral em (2.22) também se anulará, resultando em

$$\langle \Psi_0 | h(1) | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \left( \int dV_1 \chi_1^*(1) h(1) \chi_1(1) + \int dV_1 \chi_2^*(1) h(1) \chi_2(1) \right). \quad (2.25)$$

Devido à indistinguibilidade dos elétrons, a contribuição do operador do elétron 2 apresentará o mesmo valor esperado para a energia. Com isto, o operador de um elétron, que é a soma das contribuições dos elétrons 1 e 2, pode ser escrito como

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_1 | \Psi_0 \rangle = \int dV_1 \chi_1^*(1) h(1) \chi_1(1) + \int dV_1 \chi_2^*(1) h(1) \chi_2(1). \quad (2.26)$$

A seguinte notação será introduzida para as integrais de um elétron:

$$\langle p | h | q \rangle = \langle \chi_p | h | \chi_q \rangle = \int dV_1 \chi_p^*(1) h(1) \chi_q(1), \quad (2.27)$$

de modo que a equação (2.26) pode ser reescrita como

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_1 | \Psi_0 \rangle = \langle 1 | h | 1 \rangle + \langle 2 | h | 2 \rangle. \quad (2.28)$$

Em seguida será contabilizada as contribuições das integrais de dois elétrons. Utilizando novamente a expressão de  $\Psi_0$  dada pela equação (2.16), chega-se a

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_2 | \Psi_0 \rangle = \iint dV_1 dV_2 \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(1) \chi_2(2) - \chi_1(2) \chi_2(1)] \right]^* r_{12}^{-1} \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(1) \chi_2(2) - \chi_1(2) \chi_2(1)] \right]$$

$$= \frac{1}{2} \iint dV_1 dV_2 \left[ \chi_1^*(1) \chi_2^*(2) r_{12}^{-1} \chi_1(1) \chi_2(2) - \chi_1^*(1) \chi_2^*(2) r_{12}^{-1} \chi_1(2) \chi_2(1) - \right. \\ \left. \chi_1^*(2) \chi_2^*(1) r_{12}^{-1} \chi_1(1) \chi_2(2) + \chi_1^*(2) \chi_2^*(1) r_{12}^{-1} \chi_1(2) \chi_2(1) \right]. \quad (2.29)$$

Como os elétrons são indistinguíveis, a troca de dois elétrons que ocupam os spin-orbitais  $\chi_1$  e  $\chi_2$  não afeta a energia, de modo que

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_2 | \Psi_0 \rangle = \iint dV_1 dV_2 \chi_1^*(1) \chi_2^*(2) r_{12}^{-1} \chi_1(1) \chi_2(2) \\ - \iint dV_1 dV_2 \chi_1^*(1) \chi_2^*(2) r_{12}^{-1} \chi_2(1) \chi_1(2). \quad (2.30)$$

Analogamente à equação (2.27), será introduzida a seguinte notação para as integrais de dois elétrons:

$$\langle pq | rs \rangle = \langle \chi_p \chi_q | \chi_r \chi_s \rangle = \iint dV_1 dV_2 \chi_p^*(1) \chi_q^*(2) r_{12}^{-1} \chi_r(1) \chi_s(2), \quad (2.31)$$

de modo que a equação (2.30) pode ser escrita na sua forma simplificada

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_2 | \Psi_0 \rangle = \langle 12 | 12 \rangle - \langle 12 | 21 \rangle, \quad (2.32)$$

com o primeiro termo sendo definido de termo de Coulomb e o segundo de termo de troca. Este último não possui análogo clássico e é oriundo da antissimetria da função de onda.

Sendo assim, a energia do estado fundamental para um sistema de dois elétrons fica resumida a

$$E_0 = \langle 1|h|1 \rangle + \langle 2|h|2 \rangle + \langle 12|12 \rangle - \langle 12|21 \rangle. \quad (2.33)$$

Se for um sistema composto por  $N$  elétrons, as equações (2.28) e (2.32) deverão ser escritas em termos de somatórios

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{p=1}^N \langle p|h|p \rangle \quad (2.34)$$

e

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \langle pq|pq \rangle - \langle pq|qp \rangle \equiv \frac{1}{2} \sum_{p,q} \langle pq||pq \rangle, \quad (2.35)$$

onde o termo  $1/2$  é inserido para compensar o contagem dupla de cada par de spin-orbitais.

Assim, a energia do estado fundamental para um sistema de  $N$  elétrons é escrita como

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_{p=1}^N \langle p|h|p \rangle + \frac{1}{2} \sum_{p,q} \langle pq||pq \rangle, \quad (2.36)$$

sendo que o primeiro somatório inclui os termos de 1 elétron e o segundo somatório os termos de 2 elétrons.

### 2.2.5 Equação de Hartree-Fock

Com o objetivo de se encontrar uma equação de autovalor para os spin-orbitais, conhecida como equação de Hartree-Fock, será utilizado o teorema variacional. Este teorema afirma que, conhecendo-se a função de onda que satisfaça as condições para um dado problema, é possível obter o valor esperado do Hamiltoniano como um limite superior para a energia exata do estado fundamental [31],

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_{exata}. \quad (2.37)$$

Se a função de onda for a solução exata para o Hamiltoniano  $H$ , então o valor obtido pela equação (2.37) será a energia exata do sistema.

O método consiste em minimizar a expressão da energia dada pela equação (2.36). Esta energia passa a ser um funcional dos spin-orbitais moleculares. Sua minimização é feita a partir da definição do funcional

$$\mathcal{L}[\chi] = E[\chi] - \sum_{p,q} \epsilon_{pq} (\langle p|q \rangle - \delta_{pq}) \quad (2.38)$$

onde  $\epsilon_{pq}$  são os multiplicadores de Lagrange e o termo entre parênteses é a garantia de que os spin-orbitais moleculares permaneçam ortonormais.

Substituindo a equação (2.36) em (2.38), obtém-se

$$\mathcal{L}[\chi] = \sum_{p=1}^N \langle p|h|p \rangle + \frac{1}{2} \sum_{p,q} \langle pq||pq \rangle - \sum_{p,q} \epsilon_{pq} (\langle p|q \rangle - \delta_{pq}). \quad (2.39)$$

Primeiramente, impõe-se que cada um dos spin-orbitais sofram uma pequena variação  $\delta\chi$ , de modo que a variação linear de  $\mathcal{L}$  será dada por

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L}[\chi] = & \sum_{p=1}^N [\langle \delta\chi_p | h | \chi_p \rangle + \langle \chi_p | h | \delta\chi_p \rangle] + \frac{1}{2} \sum_{p,q}^N [\langle \delta\chi_p \chi_q | \chi_p \chi_q \rangle + \langle \chi_p \delta\chi_q | \chi_p \chi_q \rangle \\ & + \langle \chi_p \chi_q | \delta\chi_p \chi_q \rangle + \langle \chi_p \chi_q | \chi_p \delta\chi_q \rangle - \langle \delta\chi_p \chi_q | \chi_q \chi_p \rangle - \langle \chi_p \delta\chi_q | \chi_q \chi_p \rangle \\ & - \langle \chi_p \chi_q | \delta\chi_q \chi_p \rangle - \langle \chi_p \chi_q | \chi_q \delta\chi_p \rangle] - \sum_{p,q} \epsilon_{pq} [\langle \delta\chi_p | \chi_q \rangle + \langle \chi_p | \delta\chi_q \rangle]. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Devido à indistinguibilidade dos elétrons, verifica-se que, no segundo somatório, o primeiro e o segundo termos são iguais. Analogamente, também serão iguais o terceiro e o quarto termos, o quinto e o sexto termos e o sétimo e o oitavo termos. Como os operadores de 1 e de 2 elétrons são hermiteanos e impondo-se que  $\epsilon$  seja real, chega-se a uma forma simplificada da equação (2.40)

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L}[\chi] = & \sum_{p=1}^N \langle \delta\chi_p | h | \chi_p \rangle + \sum_{p,q}^N [\langle \delta\chi_p \chi_q | \chi_p \chi_q \rangle - \langle \delta\chi_p \chi_q | \chi_q \chi_p \rangle] \\ & - \sum_{p,q} \epsilon_{pq} \langle \delta\chi_p | \chi_q \rangle + \text{complexo conjugado}. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Finalmente, para que o funcional seja mínimo, deve-se tomar  $\delta\mathcal{L} = 0$ . Feito isto, chega-se a

$$f(1)\chi_p(1) = \sum_q \epsilon_{pq} \chi_q(1). \quad (2.42)$$

O termo  $f(1)$  é chamado de operador de Fock e é dado por

$$f(1) = h(1) + \sum_q [\mathcal{J}_q(1) - \mathcal{K}_q(1)], \quad (2.43)$$

sendo que os termos entre colchetes são chamados de operadores de Coulomb e de troca, e podem ser escritos, respectivamente, como

$$\mathcal{J}_q(1)\chi_p(1) = \langle \chi_q(2) | r_{12}^{-1} | \chi_q(2) \rangle \chi_p(1) \quad (2.44)$$

e

$$\mathcal{K}_q(1)\chi_p(1) = \langle \chi_q(2) | r_{12}^{-1} | \chi_p(2) \rangle \chi_q(1). \quad (2.45)$$

O operador de Coulomb  $\mathcal{J}_q$  fornece o potencial médio produzido por um elétron que ocupa o orbital  $q$ . Já o operador de troca  $\mathcal{K}_q$  efetua a troca entre os elétrons dos orbitais  $p$  e  $q$ , não havendo, como destacado anteriormente, um análogo clássico. A atuação destes dois operadores possui um caráter de potencial efetivo gerado por todos os demais elétrons do sistema [32].

A equação (2.42) não é uma equação de autovalor canônica. Para transformá-la numa equação deste tipo, basta diagonalizar a matriz  $\epsilon$  através de uma transformação unitária. Contudo, para que isto seja feito, primeiramente é necessário definir um novo conjunto de spin-

orbitais  $\chi'_p$ , dados por

$$\chi'_p = \sum_c \chi_c U_{cp}, \quad (2.46)$$

onde  $U_{cp}$  representa um elemento de uma matriz unitária  $U$ . Substituindo a equação (2.46) na equação (2.42), pode-se obter [31] a equação canônica de Hartree-Fock

$$f(1)\chi_p(1) = \epsilon_p\chi_p(1). \quad (2.47)$$

É importante ressaltar que o operador de Fock depende da solução da equação (2.47) e que, para cada spin-orbital, existe uma solução que depende de todos os outros spin-orbitais. Deste modo, as equações devem ser resolvidas de forma iterativa, até que os resultados atinjam a autoconsistência.

## 2.2.6 Equação de Hartree-Fock-Roothaan

A equação canônica de Hartree-Fock fornece um meio para se calcular a energia de um dado sistema. Quando se lida com sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons, esta equação é resolvida numericamente. Porém, quando se depara com sistemas maiores, este cálculo se torna inviável. É neste ponto que entra a proposta de Roothaan: dar um tratamento matricial para a equação de Hartree-Fock expandindo os orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções base conhecidas [33]. Entretanto, antes de se efetuar a expansão é preciso reescrever a equação de Hartree-Fock apenas em termos das partes espaciais da função de onda, o que é feito retirando a coordenada de spin. Assim

$$f(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}_1), \quad (2.48)$$

com o operador de Fock levemente modificado:

$$f(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_q [2\mathcal{J}_q(\mathbf{r}_1) - \mathcal{K}_q(\mathbf{r}_1)], \quad (2.49)$$

onde o fator 2 no termo de Coulomb aparece devido à coexistência de dois elétrons em cada orbital espacial, o que não ocorre no termo de troca, pois neste só há interação entre elétrons com spins paralelos.

Depois de realizada a mudança nas coordenadas, efetua-se a expansão proposta por Roothaan

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu p} g_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (2.50)$$

onde  $g_{\nu}(\mathbf{r})$  são as funções base conhecidas,  $k$  é o número de funções do conjunto e  $C_{\nu p}$  são os coeficientes da expansão que devem ser determinados.

Substituindo a equação (2.50) na equação canônica de Hartree-Fock para orbitais espaciais, obtém-se

$$f(\mathbf{r}_1) \sum_{\nu} C_{\nu p} g_{\nu}(\mathbf{r}_1) = \epsilon_p \sum_{\nu} C_{\nu p} g_{\nu}(\mathbf{r}_1). \quad (2.51)$$

Definindo as matrizes de superposição e de Fock, respectivamente, como

$$S_{\mu\nu} = \langle g_{\mu}(\mathbf{r}_1) | g_{\nu}(\mathbf{r}_1) \rangle \quad (2.52)$$

e

$$F_{\mu\nu} = \langle g_{\mu}(\mathbf{r}_1) | f(\mathbf{r}_1) | g_{\nu}(\mathbf{r}_1) \rangle, \quad (2.53)$$

multiplicando a equação (2.51) por  $g_{\mu}^*(\mathbf{r}_1)$  e integrando, chega-se a

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu p} = \epsilon_p \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu p}, \quad (2.54)$$

que, na forma matricial, pode ser escrita como

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon. \quad (2.55)$$

Esta equação é conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan, onde  $\epsilon$  é uma matriz diagonal que contém as energias orbitais.

Novamente encontra-se uma equação que não se apresenta sob a forma canônica. Outro problema encontrado é que em muitos casos o conjunto de funções base não é ortogonal, fazendo também com que a matriz  $\mathbf{S}$  não seja diagonal. Ambos os problemas são solucionados expandindo-se os spin-orbitais moleculares em termos de um novo conjunto de funções base conhecidas, tal que

$$\chi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^k C'_{\nu p} g'_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (2.56)$$

sendo que as funções base  $g'_\nu(\mathbf{r})$  são combinações das funções base  $g_\nu(\mathbf{r})$ . Com esta expansão, pode-se mostrar [31] que a equação de Hartree-Fock-Roothaan assume a forma canônica

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\epsilon. \quad (2.57)$$

onde  $\mathbf{F}'$  é a matriz de Fock transformada. Vale ressaltar que esta equação também é resolvida de forma autoconsistente, pois a matriz de Fock  $\mathbf{F}$  depende da matriz dos coeficientes  $\mathbf{C}$  e, conseqüentemente,  $\mathbf{F}'$  depende de  $\mathbf{C}'$ .

## 2.3 Energia de Correlação Eletrônica

No método de Hartree-Fock utiliza-se a chamada aproximação de campo médio, ou seja, é feita uma descrição média da interação de cada elétron com todos os demais, de modo que a energia associada à interação instantânea não é computada. Esta energia, chamada de energia de correlação eletrônica, é definida por

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF}, \quad (2.58)$$

sendo que  $E_{HF}$  representa o limite da energia de Hartree-Fock para um dado conjunto de funções base. A energia de correlação eletrônica pode ser calculada de diferentes formas [31, 34, 35] e aqui ela será incluída através de métodos perturbativos.

### 2.3.1 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger

A ideia básica da Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger é dividir o Hamiltoniano  $H$  em duas partes

$$H = H^{(0)} + \lambda\mathcal{V}, \quad (2.59)$$

onde o primeiro termo é o Hamiltoniano não-perturbado e o segundo termo é chamado de perturbação. O parâmetro  $\lambda$  ordenará as correções da energia e da função de onda.

Parte-se do pressuposto de que o Hamiltoniano  $H$ , que é independente do tempo, descreve um determinado sistema cuja equação de Schrödinger

$$H|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle, \quad (2.60)$$

possua solução exata com alto grau de complexidade e que o Hamiltoniano  $H^0$ , quando aplicado em autofunções não-perturbadas, possua solução conhecida, ou seja

$$H^{(0)}|\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\Psi_n^{(0)}\rangle. \quad (2.61)$$

O próximo passo é expandir a autofunção  $\Psi_n$  e a energia  $E_n$  em série de Taylor. Deste modo obtém-se

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda\Psi_n^{(1)} + \lambda^2\Psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^n\Psi_n^{(n)} \quad (2.62)$$

e

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^n E_n^{(n)}, \quad (2.63)$$

onde  $\Psi_n^i$  e  $E_n^i$  representam as correções de ordem  $i$  na autofunção e na energia, respectivamente.

Para  $i = 0$  obtém-se os chamados estados não-perturbados.

É importante ressaltar que foi considerado que o estado não-perturbado é também não degenerado e que as autofunções não-perturbadas são ortonormais, de modo que

$$\langle\Psi_p^{(0)}|\Psi_q^{(0)}\rangle = \delta_{pq}. \quad (2.64)$$

Considera-se também que as correções da autofunção são ortogonais à autofunção não perturbada, ou seja,

$$\langle\Psi_n^{(0)}|\Psi_n^{(k)}\rangle = 0, \text{ com } k = 1, 2, \dots \quad (2.65)$$

Substituindo-se a equação (2.59) e as expansões (2.62) e (2.63) na equação (2.60), chega-se

a

$$\begin{aligned} & (H^{(0)} + \lambda\mathcal{V})(|\Psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2\Psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^n\Psi_n^{(n)}) = \\ & (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^n E_n^{(n)})(|\Psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2\Psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^n\Psi_n^{(n)}). \end{aligned} \quad (2.66)$$

Igualando-se os termos que possuem mesma ordem de  $\lambda$ , obtém-se

$$H^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle + \mathcal{V}|\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\Psi_n^{(0)}\rangle, \quad (2.67)$$

$$H^{(0)}|\Psi_n^{(2)}\rangle + \mathcal{V}|\Psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|\Psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\Psi_n^{(0)}\rangle, \quad (2.68)$$

$$H^{(0)}|\Psi_n^{(3)}\rangle + \mathcal{V}|\Psi_n^{(2)}\rangle = E_n^{(0)}|\Psi_n^{(3)}\rangle + E_n^{(1)}|\Psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(2)}|\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(3)}|\Psi_n^{(0)}\rangle, \quad (2.69)$$

⋮

$$H^{(0)}|\Psi_n^{(i)}\rangle + \mathcal{V}|\Psi_n^{(i-1)}\rangle = E_n^{(0)}|\Psi_n^{(i)}\rangle + E_n^{(1)}|\Psi_n^{(i-1)}\rangle + E_n^{(2)}|\Psi_n^{(i-2)}\rangle + E_n^{(3)}|\Psi_n^{(i-3)}\rangle + \dots + E_n^{(i)}|\Psi_n^{(0)}\rangle. \quad (2.70)$$

Multiplicando-se as equações (2.67) a (2.70) por  $\langle\Psi_n^{(0)}|$  e utilizando as condições dadas por (2.64) e (2.65) chega-se às correções da energia

$$E_n^{(1)} = \langle\Psi_n^{(0)}|\mathcal{V}|\Psi_n^{(0)}\rangle, \quad (2.71)$$

$$E_n^{(2)} = \langle\Psi_n^{(0)}|\mathcal{V}|\Psi_n^{(1)}\rangle, \quad (2.72)$$

$$E_n^{(3)} = \langle\Psi_n^{(0)}|\mathcal{V}|\Psi_n^{(2)}\rangle, \quad (2.73)$$

⋮

$$E_n^{(i)} = \langle\Psi_n^{(0)}|\mathcal{V}|\Psi_n^{(i-1)}\rangle. \quad (2.74)$$

Note que, exceto a correção de primeira ordem da energia, todas as outras correções dependem de estados perturbados da autofunção. Para que todas as correções fiquem em função das autofunções e autovalores de  $H^{(0)}$  (que geralmente é conhecido), faz-se necessário expandir  $\Psi_n^{(i)}$  em termos do conjunto completo de funções não-perturbadas. Para ilustrar o raciocínio, será feita esta expansão para  $\Psi_n^{(1)}$  para se calcular a correção de segunda ordem da energia

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_m C_m^{(1)}\Psi_m^{(0)}. \quad (2.75)$$

Substituindo esta expansão na equação (2.67) e multiplicando por  $\langle\Psi_m^{(0)}|$  obtém-se

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_m \frac{\langle\Psi_m^{(0)}|\mathcal{V}|\Psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\Psi_m^{(0)}. \quad (2.76)$$

Assim, a correção de segunda ordem da energia [equação (2.72)] pode ser escrita em termos apenas de estados não-perturbados da autofunção:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Psi_m^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (2.77)$$

A obtenção da correção para ordens mais elevadas segue o mesmo raciocínio e não será apresentada aqui, tendo em vista que os cálculos realizados neste trabalho utilizam somente a aproximação até segunda ordem.

### 2.3.2 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

A teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger fornece expressões gerais para correções na autofunção e na energia. O próximo passo é utilizar estas expressões para o caso de um sistema atômico ou molecular com o objetivo de se obter a energia de correlação eletrônica.

Primeiramente define-se o Hamiltoniano não-perturbado  $H^{(0)}$  para um sistema formado por  $N$  elétrons. A escolha conhecida como partição de Møller-Plesset é

$$H^{(0)} = \sum_{a=1}^N f(a), \quad (2.78)$$

onde  $f(a)$  é o operador de Fock, definido na equação (2.43), e  $a$  representa os elétrons do sistema. A teoria de perturbação obtida a partir desta escolha é conhecida como Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT, na sigla em inglês) ou Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP) [36].

A partir da equação (2.59), fazendo  $\lambda = 1$ , têm-se a definição da perturbação

$$\begin{aligned} \mathcal{V} = H - H^{(0)} &= \sum_a h(a) + \sum_{a < b} r_{ab}^{-1} - \sum_{a=1}^N f(a) \\ &= \sum_{a < b} r_{ab}^{-1} - \sum_{a=1}^N \left[ \sum_q [\mathcal{J}_q(a) - \mathcal{K}_q(a)] \right] \\ &= \sum_{a < b} r_{ab}^{-1} - \sum_{a=1}^N v^{HF}(a), \end{aligned} \quad (2.79)$$

com  $H$  representando o Hamiltoniano eletrônico do sistema. Por conveniência define-se

$$O_1 = \sum_{a=1}^N v^{HF}(a) \quad (2.80)$$

e

$$O_2 = \sum_{a < b} r_{ab}^{-1}, \quad (2.81)$$

de modo que  $\mathcal{V} = O_2 - O_1$ .

Deste modo, a correção de primeira ordem na energia será dada por

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle \\ &= \langle \Psi_n^{(0)} | \sum_{a < b} r_{ab}^{-1} | \Psi_n^{(0)} \rangle - \langle \Psi_n^{(0)} | \sum_{a=1}^N v^{HF}(a) | \Psi_n^{(0)} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{p,q} \langle pq || pq \rangle - \sum_p \langle p | v^{HF} | p \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{p,q} \langle pq || pq \rangle. \end{aligned} \quad (2.82)$$

Assim, a inclusão da correção de primeira ordem na energia fornecerá a mesma energia obtida no nível HF, pois

$$E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \sum_p \epsilon_p - \frac{1}{2} \sum_{p,q} \langle pq || pq \rangle. \quad (2.83)$$

Este resultado mostra a importância do método de Hartree-Fock, o qual fornece uma energia para o estado fundamental já incluindo a correção de primeira ordem no nível MP.

Para incluir as correções de segunda ordem, deve-se utilizar o conceito de determinantes substituídos ou excitados. Estes determinantes são construídos substituindo um ou mais spin-orbitais que estão ocupados por spin-orbitais virtuais ou desocupados. A ideia é obter correções perturbativas na energia e na função de onda para um sistema de muitos elétrons a partir destes determinantes. É importante ressaltar que os determinantes substituídos, assim como os determinantes HF, são também autofunções do Hamiltoniano não-perturbado  $H^{(0)}$ .

Para obter as correções, são calculados os elementos das matrizes  $\langle \Psi | O_1 | \Psi_s \rangle$  e  $\langle \Psi | O_2 | \Psi_s \rangle$ , com  $\Psi$  representando o determinante HF,  $\Psi_s$  os determinantes substituídos e  $O_1$  e  $O_2$  representando os operadores definidos nas equações (2.80) e (2.81). Fazendo o cálculo das matrizes e aplicando as regras de Condon-Slater [31], pode-se mostrar que as contribuições das substituições simples (troca de um spin-orbital ocupado por um virtual), triplas (troca de três spin-orbitais) ou de ordens mais altas são nulas, de modo que somente os determinantes dupla-

mente substituídos contribuirão para a correção da energia em segunda ordem. Sendo assim, a correção fica reduzida a

$$E_n^{(2)} = \sum_{p < q} \sum_{r < s} \frac{|\langle pq || rs \rangle|^2}{\epsilon_p + \epsilon_q - \epsilon_r - \epsilon_s}, \quad (2.84)$$

com  $p$  e  $q$  sendo os orbitais ocupados e  $r$  e  $s$  sendo os orbitais virtuais.

O método utilizado para os cálculos do presente trabalho será o MP2, onde as correções incluídas na energia são as de segunda ordem. Este tratamento é o de mais baixa ordem em MBPT, visto que a correção de primeira ordem apenas recupera a energia HF [equação (2.83)]. Deste modo, a energia no nível MP2 é dada por

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_n^{(2)}. \quad (2.85)$$

## 2.4 Funções Base

Através da solução exata da equação de Schrödinger para átomos de um elétron, obtém-se as chamadas funções hidrogenóides [37], que podem ser representadas em coordenadas polares por

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.86)$$

onde  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos e  $R_{nl}(r)$  representa a parte radial da solução é dada por

$$R_{nl}(r) = r^l \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right), \quad (2.87)$$

com  $L$  sendo os polinômios de Laguerre,  $n$  e  $l$  os números quânticos e  $Z$  a carga nuclear. Em geral, estas funções são a primeira escolha de base utilizada em cálculos quânticos. Contudo, do ponto de vista computacional, elas introduzem grandes dificuldades nos cálculos das integrais de energia.

Em 1930, Slater propôs um modelo muito similar às funções hidrogenóides: os orbitais tipo Slater (STO, na sigla em inglês). Esses orbitais se diferenciavam das primeiras por uma mudança na parte radial da função e pelo fato de serem ortogonais [38]. Os STF's apresentam

a forma funcional [35]

$$\psi_{\zeta nlm}^{STO}(r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\zeta r}, \quad (2.88)$$

com  $N$  sendo uma constante de normalização e  $\zeta$  sendo um expoente associado ao orbital. Apesar de fornecerem uma melhor representação para os orbitais atômicos, os STO's dificultam o cálculo das integrais de dois elétrons.

Em 1950, Boys introduziu as funções tipo Gaussianas (GTF, na sigla em inglês), que permitem a obtenção de soluções analíticas para as integrais de energia. Estas funções podem ser expressas em coordenadas cartesianas como [35]

$$g(r, \alpha) = Nx^l y^m z^n e^{-\zeta r^2} \quad (2.89)$$

e são as mais utilizadas em cálculos *ab initio*. Na equação acima,  $x$ ,  $y$  e  $z$  são as coordenadas cartesianas e  $l$ ,  $m$  e  $n$  são os números inteiros que definem o tipo de função Gaussianiana. Por exemplo, uma função é dita do tipo  $s$  quando  $l + m + n = 0$ , é do tipo  $p$  quando  $l + m + n = 1$ , é do tipo  $d$  quando  $l + m + n = 2$  e assim sucessivamente.

Contudo, as GTF's não oferecem uma boa representação para os orbitais moleculares, pois sua dependência com  $r^2$  na exponencial faz com que ela tenha inclinação nula para regiões bem próximas do núcleo. Além disso, elas decrescem de maneira muito rápida para regiões afastadas do núcleo, produzindo uma descrição ruim da função de onda. Deste modo, para uma melhor precisão, utiliza-se uma combinação linear de várias Gaussianas Primitivas (GP). Por exemplo, no conjunto comumente utilizado 6-31G, os orbitais atômicos das camadas internas são representados por uma função base que é obtida a partir da combinação linear de seis GP e os orbitais atômicos da camada de valência são descritos por duas funções base: uma obtida da combinação linear de três GP e uma Gaussianiana não contraída<sup>2</sup>.

Para os elementos de cada período da tabela periódica, existe um conjunto base mínimo para descrevê-los. Este conjunto utiliza funções suficientes para descrever os elementos no seu

<sup>2</sup>Funções do tipo Gaussianas contraídas são conjuntos de funções base obtidos através de combinações lineares fixas de GP. São funções utilizadas para descrever orbitais internos, onde há a necessidade de um grande número de funções de onda para descrever regiões nas proximidades do núcleo atômico. O processo de contração reduz significativamente o tempo computacional, tendo em vista que ele diminui o número de integrais.

estado fundamental. Para o primeiro período (hidrogênio e hélio), utiliza-se uma função do tipo  $s$ ; para o segundo período, utiliza-se funções do tipo  $s$  ( $1s$  e  $2s$ ) e do tipo  $p$  ( $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ ); e assim sucessivamente.

Caso deseje aprimorar o conjunto de funções base para se obter uma melhor descrição do sistema estudado, vários processos podem ser utilizados. Um deles é a utilização de um número duas vezes maior de funções base para se descrever os elétrons da camada de valência, o que produz as funções do tipo DZ (*Double Zeta*). Por exemplo, para o átomo de hidrogênio são utilizadas duas funções do tipo  $s$  ( $1s$  e  $1s'$ ), enquanto que para os elementos do segundo período da tabela periódica são utilizadas três funções do tipo  $s$  ( $1s$ ,  $2s$  e  $2s'$ ) e dois conjuntos do tipo  $p$  ( $2p$  e  $2p'$ ). Este processo permite um melhoramento na descrição da distribuição eletrônica. Analogamente, é possível produzir funções do tipo TZ (*Triple Zeta*), QZ (*Quadruple Zeta*), 5Z ou PZ (*Quintuple ou Pentuple Zeta*), etc., referentes à utilização de um número de funções base três, quatro ou cinco vezes maior para descrever os elétrons da camada de valência.

Um outro método utilizado para melhorar o conjunto de funções base é a inserção de funções com grande momento angular (funções de polarização). Em alguns casos, como na ligação covalente, a distribuição eletrônica ao longo da direção da ligação é bem diferente da distribuição para outras direções. Neste caso, é possível introduzir uma função de polarização para melhorar a descrição da distribuição eletrônica adicionando-se funções do tipo  $p$  para átomos que são descritos somente por funções do tipo  $s$ ; para átomos que são descritos por funções do tipo  $p$ , introduz-se a polarização adicionando-se funções do tipo  $d$ . De forma análoga, funções do tipo  $f$  introduzem a polarização em funções do tipo  $d$ , funções do tipo  $g$  polarizam funções do tipo  $f$  e assim por diante.

É possível também melhorar o conjunto de funções base adicionando funções que compõem a correlação eletrônica nos elétrons de valência. Estas funções são chamadas de correlação consistente, abreviado por *cc*, e recebem este nome devido ao fato de que este conjunto é constituído a partir de funções que, embora sejam de tipos diferentes ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , etc.), apresentam contribuições equivalentes para a energia de correlação eletrônica. Por exemplo, a contribuição

da segunda função do tipo  $d$  é equivalente à contribuição da primeira função do tipo  $f$ . Vários conjuntos de funções base  $cc$  podem ser utilizados, de modo que o seu tamanho varia de acordo com o número de funções contraídas [39]. Estes conjuntos são designados por  $cc$ -pVXZ, com  $X=D,T,Q,\dots$ , relativo a *correlation consistent polarized Valence X Zeta*. Ainda é possível fazer um melhoramento neste conjunto com a adição de funções difusas. Isto é feito colocando-se o termo *aug* antes da designação  $cc$ -pVXZ, o que adiciona uma nova função com um pequeno expoente para cada momento angular. Estas funções permitem representar de forma precisa a “cauda” dos orbitais atômicos, isto é, os pontos mais distantes do núcleo.

Neste trabalho serão utilizados os conjuntos de funções base  $aug$ - $cc$ -pVDZ para os sistemas menores (ureia e tiourea) e o conjunto 6-31+G(d) para os demais sistemas (3-metil-4-nitropiridina-1-óxido e 3-metil-4-nitroanilina).

## 2.5 Cálculo das Cargas Parciais - CHELPG

Nas últimas décadas, vários trabalhos foram publicados reportando avanços relativos à descrição de cálculos teóricos de cargas atômicas [40]. Uma das maneiras utilizadas para estes cálculos é a análise populacional de Mulliken [41]. Ela se baseia na teoria dos orbitais moleculares, obtendo o número total de elétrons ( $N$ ) de uma dada molécula a partir da densidade eletrônica  $\rho$ , que por sua vez é definida a partir da função de onda  $\Psi(\chi)$ . Conhecendo-se  $N$ , subtrai-se este valor do número atômico e obtém-se a carga parcial líquida da molécula.

A análise populacional de Mulliken possui alguns problemas e seu uso passou a ser limitado devido às críticas sofridas. Por exemplo, ao se considerar o cálculo de  $N$  numa ligação química, atribui-se contribuições iguais a cada um dos átomos que formam a ligação, não importando se eles possuem diferentes eletronegatividades. Isto produz graves distorções no momento de dipolo, tendo em vista que o mesmo depende do valor das cargas elétricas. Outro problema é a forte dependência do conjunto de funções base, visto que a densidade eletrônica é calculada a partir da função de onda [42, 43].

Deste modo, um método que vem sendo comumente utilizado é o CHELPG (CHarges from

Electrostatic Potentials using a Grid based method) [44]. Ele se baseia na ideia de obter cargas a partir do potencial eletrostático quântico, por isso as cargas atômicas obtidas por este método são chamadas de derivadas do potencial. Primeiramente, calcula-se o potencial eletrostático quântico a partir da densidade eletrônica (que depende da função de onda). Em seguida, aproxima-se o potencial através de cargas atômicas pontuais, ajustando as cargas para obter o mesmo valor do potencial oriundo dos cálculos quânticos. Este ajuste é feito para uma rede de pontos escolhidos fora da esfera de van der Waals da molécula, visto que para pontos muito próximos do núcleo o potencial é predominantemente positivo.

Sendo assim, foi escolhido o método CHELPG para o cálculo das cargas parciais que serão utilizadas no decorrer deste trabalho. Este método se mostrou eficiente para reproduzir os efeitos do ambiente cristalino sobre propriedades elétricas [3].

## 2.6 Processo Iterativo de Polarização

Na literatura existem diversos métodos para se tratar o ambiente cristalino e os respectivos efeitos deste ambiente nas propriedades elétricas. Um método que está sendo utilizado recentemente é o processo iterativo de polarização [2, 3, 5, 22]. Neste método, trata-se um molécula central (ou um grupo de moléculas) de forma explícita, ou seja, utilizando-se de métodos de química quântica, e as demais moléculas vizinhas são descritas como dipolos ou cargas pontuais situados nas posições referentes a cada sítio atômico.

No presente trabalho será utilizado o tratamento através de cargas pontuais, tendo em vista que o mesmo se mostrou eficiente para descrever efeitos de ambiente em propriedades elétricas de cristais [3]. O método consiste inicialmente em calcular as cargas parciais para a molécula (ou grupo de moléculas) isolada. Em seguida, utiliza-se estes valores de carga para cada uma das moléculas vizinhas e, deste modo, recalcula-se as novas cargas parciais da unidade central<sup>3</sup>. Este processo é então repetido até que se obtenha a convergência das cargas, o que representa o equilíbrio eletrostático da unidade central com o meio que a circunda.

---

<sup>3</sup>Nos casos em que se trata explicitamente um grupo de moléculas, utiliza-se como carga parcial para as moléculas da vizinhança a média das cargas dos átomos que ocupam posições equivalentes.

## 2.7 Cálculo das Propriedades Elétricas - Campo Finito

Quando um sistema eletrônico é perturbado por um campo elétrico externo ( $\mathbf{F}$ ), sua energia é modificada. Isto permite escrevê-la como uma expansão nas componentes do campo e expressá-la em função do momento de dipolo ( $\mu$ ) e das polarizabilidades linear ( $\alpha$ ) e não-lineares ( $\beta$ ,  $\gamma$ , etc.)

$$E(\mathbf{F}) = E_0 - \sum_i \mu_i F_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - \dots \quad (2.90)$$

onde  $E_0$  é a energia na ausência do campo elétrico.

O cálculo das propriedades elétricas é realizado através do método numérico de Campo Finito. Este método consiste em obter a energia total do sistema eletrônico a partir da aplicação de diferentes valores de campo elétrico estático em diferentes orientações. Com isto, chega-se a um conjunto de equações que podem ser resolvidas explicitando-se a propriedade elétrica de interesse. Para ilustrar o procedimento, considere a situação em que campos de intensidade ( $F$ ) e ( $2F$ ) são aplicados nos dois sentidos da direção  $x$ . Assim, a equação (2.90) torna-se

$$E(F_x) = E_0 - \mu_x F_x - \frac{1}{2} \alpha_{xx} F_x^2 - \frac{1}{6} \beta_{xxx} F_x^3 - \frac{1}{24} \gamma_{xxxx} F_x^4 - \dots, \quad (2.91)$$

$$E(-F_x) = E_0 + \mu_x F_x - \frac{1}{2} \alpha_{xx} F_x^2 + \frac{1}{6} \beta_{xxx} F_x^3 - \frac{1}{24} \gamma_{xxxx} F_x^4 + \dots, \quad (2.92)$$

$$E(2F_x) = E_0 - 2\mu_x F_x - 2\alpha_{xx} F_x^2 - \frac{4}{3} \beta_{xxx} F_x^3 - \frac{8}{12} \gamma_{xxxx} F_x^4 - \dots \quad (2.93)$$

e

$$E(-2F_x) = E_0 + 2\mu_x F_x - 2\alpha_{xx} F_x^2 + \frac{4}{3} \beta_{xxx} F_x^3 - \frac{8}{12} \gamma_{xxxx} F_x^4 + \dots \quad (2.94)$$

Resolvendo o sistema envolvendo as equações (2.91) a (2.94) é possível obter expressões para os coeficientes da equação (2.90). Assim, uma das componentes de  $\mu$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  podem ser escritas, respectivamente, como

$$\mu_x = \frac{8[E(-F_x) - E(F_x)] + E(2F_x) - E(-2F_x)}{12F_x}, \quad (2.95)$$

$$\alpha_{xx} = \frac{E(2F_x) + E(-2F_x)] + 30E_0 - 16[E(F_x) + E(-F_x)]}{12F_x^2} \quad (2.96)$$

e

$$\beta_{xxx} = \frac{E(-2F_x) - E(2F_x) + 2[E(F_x) - E(-F_x)]}{3F_x^3}. \quad (2.97)$$

Não será apresentadas aqui expressões para a segunda hiperpolarizabilidade, pois foge dos objetivos do presente trabalho, mas a referência [45] fornece um exemplo do cálculo de algumas componentes de  $\gamma$ .

Vale ressaltar que as equações (2.95) a (2.97) só fornecerão bons resultados numéricos com uma escolha adequada da intensidade do campo elétrico externo aplicado. Isto se dá porque campos pouco intensos provocam alterações pequenas na energia, podendo, assim, não surgir os coeficientes desejados na equação (2.90). Entretanto, se for aplicado um campo muito intenso, pode provocar deformações excessivas e alterar as características do sistema molecular.

Toda a metodologia para os cálculos teóricos deste trabalho já está implementada no programa GAUSSIAN 09 [46].

# Capítulo 3

## Ureia

### 3.1 Introdução

A ureia, cujo nome na IUPAC (sigla em inglês para União Internacional de Química Pura e Aplicada) é diaminometanal, é um composto que tem sido extensivamente estudado [2, 4–6, 22, 47–53, 55] tanto teórica quanto experimentalmente. Isto é motivado pelo grande interesse de aplicação deste composto em diversos ramos de pesquisa, como por exemplo na química orgânica e inorgânica, na biologia e na indústria (aplicações em óptica não-linear). Um outro importante fator que estimula as pesquisas teóricas é o fato da ureia ser uma molécula composta por apenas 8 átomos, sendo que aquele que possui maior número atômico é o oxigênio ( $Z = 8$ ), permitindo, assim, estudá-la utilizando-se de métodos *ab initio* com inclusão de correlação eletrônica [47–50], o que aumenta consideravelmente a confiabilidade dos resultados teóricos. Outros estudos teóricos destacam a influência nas propriedades NLO da ureia devido às fortes interações intermoleculares via ligação de hidrogênio [51–53]. A partir de cálculos teóricos com dímeros e trímeros da ureia, Perez e Dupuis [51] mostraram que a primeira hiperpolarizabilidade apresenta grandes desvios da aditividade, enquanto que a polarizabilidade média e a segunda hiperpolarizabilidade se comportam de modo quase aditivo. Recentemente, efeitos do ambiente cristalino nas propriedades elétricas da ureia foram calculados utilizando um processo de interação eletrostática [5, 22], uma aproximação da supermolécula considerando clusters de diferentes tamanhos [4] e um esquema de perturbação acoplada de Hartree-Fock/Kohn-Sham periódico [6]. Reis e colaboradores mostraram que o momento de dipolo e a primeira hiperpo-

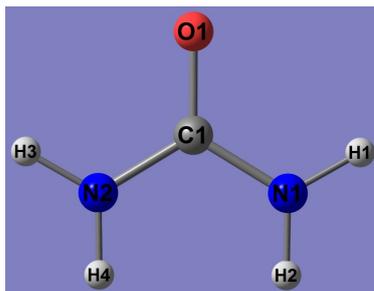


Figura 3.1: Estrutura molecular da ureia.

larizabilidade da molécula de ureia no ambiente cristalino são consideravelmente afetados pelo campo elétrico permanente produzido pelas moléculas vizinhas tratadas como dipolos pontuais. A estrutura molecular da ureia é apresentada na Figura 3.1.

O estudo começa pela realização de testes iniciais relativos aos efeitos de intensidade de campo aplicado, bem como da escolha do conjunto de funções base a ser utilizado e do tamanho do cluster que será considerado para se mensurar o efeito do ambiente cristalino. Nesses testes iniciais, serão definidos os parâmetros que serão utilizados no restante do trabalho. Para tal, foram utilizados os dados da estrutura cristalina da ureia sem realizar a otimização de geometria, uma vez que a mesma se mantém rígida. Estes dados foram obtidos a partir da referência [27]. O cristal de ureia é tetragonal, com grupo espacial  $P\bar{4}2_1m$ , parâmetros  $a = b = 5,662 \text{ \AA}$  e  $c = 4,716 \text{ \AA}$  e volume da célula de  $151,2 \text{ \AA}^3$ . A célula unitária é composta por duas moléculas de ureia, conforme a Figura 3.2. Contudo, seguindo um estudo anterior [4], foi considerado uma célula unitária estendida, composta por quatro moléculas de ureia, de modo a facilitar a comparação de resultados obtidos a partir de outras metodologias.

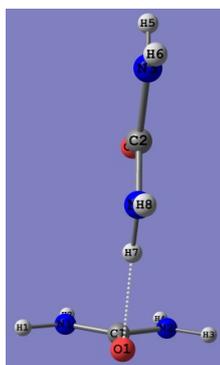


Figura 3.2: Célula unitária da ureia.

## 3.2 Teste do Campo

Inicialmente foi realizado um estudo relativo ao efeito da intensidade do campo aplicado sobre as propriedades elétricas da ureia. Para tal, foram calculados os valores de  $\mu^1$ ,  $\alpha_{aa} = \alpha_{bb}$ ,  $\alpha_{cc}$  e  $\beta_{abc}$  através do método MP2 com o conjunto de função base aug-cc-pVDZ, considerando uma molécula de ureia isolada e aplicando campos elétricos de intensidade 5, 10, 15, 20 e 25 (em unidades de  $10^{-4}$  ua). A Tabela 3.1 apresenta os resultados MP2/aug-cc-pVDZ obtidos.

Tabela 3.1: Resultados MP2/aug-cc-pVDZ de algumas propriedades elétricas (em unidades atômicas) da ureia em fase isolada para diferentes valores de campo aplicado (em unidades de  $10^{-4}$  ua).

Campo Aplicado	$\mu$	$\alpha_{aa} = \alpha_{bb}$	$\alpha_{cc}$	$\beta_{abc}$
5	1,8398	33,48	41,96	-44,03
10	1,8398	33,48	41,96	-44,28
15	1,8398	33,48	41,96	-44,28
20	1,8398	33,48	41,96	-44,24
25	1,8398	33,49	41,96	-44,23

A comparação entre os resultados obtidos permite concluir que a magnitude do campo no intervalo considerado praticamente não interfere nos resultados das propriedades aqui apresentadas, tendo em vista que as variações atingiram no máximo 0,6% para  $\beta_{abc}$ , na comparação dos resultados obtidos para o campo de  $5 \times 10^{-4}$  ua e  $15 \times 10^{-4}$  ua. Deste modo, será utilizado o campo elétrico de magnitude de  $10^{-3}$  ua para todos os cálculos realizados na sequência deste trabalho. Esta escolha se dá pelo fato de que este é o valor de campo padrão utilizado pelo programa GAUSSIAN para cálculos de Campo Finito.

## 3.3 Efeitos de Funções Base

Na sequência dos trabalhos foi realizado um estudo referente aos efeitos da escolha do conjunto de funções base. Novamente considerou-se uma molécula de ureia isolada para se calcular os valores de  $\mu$ ,  $\alpha_{aa}$ ,  $\alpha_{cc}$  e  $\beta_{abc}$ . Os cálculos foram realizados no nível MP2 utilizando

<sup>1</sup> $\mu = \sqrt{\mu_a^2 + \mu_b^2 + \mu_c^2}$ , com  $a$ ,  $b$  e  $c$  sendo os eixos cristalográficos.

Tabela 3.2: Resultados MP2 das propriedades elétricas (em unidades atômicas) da ureia em fase isolada utilizando-se diferentes conjuntos de funções base.

Função-base	$\mu$	$\alpha_{aa} = \alpha_{bb}$	$\alpha_{cc}$	$\beta_{abc}$
aug-cc-pVDZ	1,8398	33,48	41,96	-44,28
d-aug-cc-pVDZ	1,8352	34,38	42,59	-43,07
t-aug-cc-pVDZ	1,8352	34,39	42,59	-42,87
aug-cc-pVTZ	1,8355	33,89	42,27	-42,44
d-aug-cc-pVTZ	1,8352	34,18	42,44	-40,65
t-aug-cc-pVTZ	1,8361	34,18	42,43	-40,95

os conjuntos de função base aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, d-aug-cc-pVDZ, d-aug-cc-pVTZ, t-aug-cc-pVDZ e t-aug-cc-pVTZ. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.2.

Pode-se verificar a convergência do momento de dipolo em relação ao conjunto de funções base, indicando que pode-se obter estimativas confiáveis para esta propriedade utilizando o conjunto aug-cc-pVDZ. Isto também é verificado para  $\alpha_{aa}$  [ $\alpha_{cc}$ ], onde as diferenças entre os resultados obtidos com o conjunto aug-cc-pVDZ e os demais não excedem 3% [2%]. Os efeitos da função base são mais evidentes para  $\beta_{abc}$ , onde a diferença entre os resultados obtidos com aug-cc-pVDZ e t-aug-cc-pVTZ são de aproximadamente 8%. Embora o conjunto t-aug-cc-pVTZ seja o mais recomendado para obter resultados com maior precisão, será adotado a função base aug-cc-pVDZ para um bom equilíbrio entre custo computacional e confiabilidade nos resultados calculados para as propriedades moleculares. Uma conclusão similar foi obtida por Pluta e Sadlej [48] ao calcular propriedades elétricas da ureia e da tioureia utilizando versões aumentadas de conjuntos de funções base polarizadas.

### 3.4 Efeitos do Tamanho do Cluster

Para se estudar os efeitos do tamanho do cluster é preciso escolher o tamanho do cristal que será considerado nos cálculos. A nomenclatura RxSxT define a quantidade de células unitárias que o cluster possuirá em cada um dos eixos cristalográficos, com R para o eixo  $a$ , S para o eixo  $b$  e T para o eixo  $c$ . Por exemplo, a Figura 3.3 apresenta a esquematização de um cluster

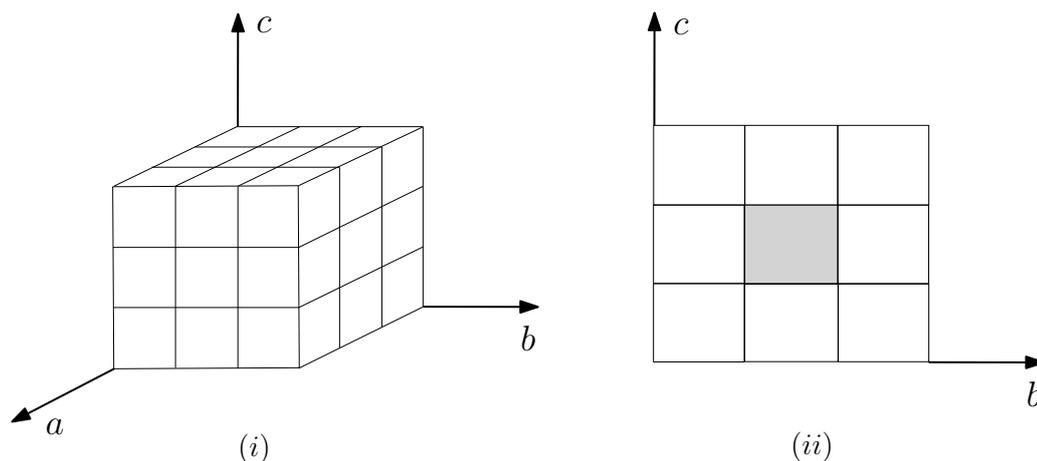


Figura 3.3: Esquematisação de um cluster 3x3x3: (i) visualização tridimensional e (ii) bidimensional destacando a célula unitária central.

3x3x3, em que cada caixa encerrará uma célula unitária do cristal. Em (i) têm-se uma visão tridimensional do cluster e em (ii) um corte bidimensional no qual se destaca a célula unitária central.

Deste modo, foi feita uma análise nos resultados das cargas parciais e no módulo do momento de dipolo em cálculos realizados tratando apenas uma molécula de ureia de forma explícita no nível MP2/aug-cc-pVDZ. Isto significa que todas as outras moléculas que compõem o cluster serão tratadas como cargas pontuais. As Tabelas 3.3, 3.4 e 3.5 apresentam os valores das cargas

Tabela 3.3: Resultados CHELPG para o processo de convergência das cargas parciais (em unidades de carga elementar) para os átomos da ureia em um cluster 5x5x5 tratando uma molécula de forma explícita.

	Número de passos de iteração							
	isolada	1	2	3	4	5	6	7
C	+1,1048	+1,1746	+1,2375	+1,2538	+1,2592	+1,2608	+1,2613	+1,2615
O	-0,6850	-0,8853	-0,9552	-0,9759	-0,9823	-0,9842	-0,9848	-0,9849
N1	-1,0636	-1,0927	-1,1284	-1,1365	-1,1393	-1,1401	-1,1403	-1,1404
H1	+0,4330	+0,4711	+0,4885	+0,4928	+0,4941	+0,4945	+0,4946	+0,4946
H2	+0,4210	+0,4772	+0,4989	+0,5050	+0,5069	+0,5075	+0,5076	+0,5077
N2	-1,0642	-1,0931	-1,1288	-1,1369	-1,1397	-1,1405	-1,1407	-1,1408
H3	+0,4331	+0,4712	+0,4887	+0,4929	+0,4942	+0,4946	+0,4947	+0,4948
H4	+0,4209	+0,4771	+0,4988	+0,5049	+0,5068	+0,5073	+0,5075	+0,5076

Tabela 3.4: Resultados CHELPG para o processo de convergência das cargas parciais (em unidades de carga elementar) para os átomos da ureia em um cluster 7x7x7 tratando uma molécula de forma explícita.

	Número de passos de iteração							
	isolada	1	2	3	4	5	6	7
C	+1,1048	+1,1736	+1,2360	+1,2520	+1,2573	+1,2589	+1,2593	+1,2595
O	-0,6850	-0,8839	-0,9529	-0,9732	-0,9794	-0,9813	-0,9818	-0,9820
N1	-1,0636	-1,0928	-1,1284	-1,1365	-1,1392	-1,1400	-1,1402	-1,1403
H1	+0,4330	+0,4707	+0,4878	+0,4920	+0,4933	+0,4936	+0,4937	+0,4938
H2	+0,4210	+0,4775	+0,4992	+0,5053	+0,5072	+0,5077	+0,5079	+0,5080
N2	-1,0642	-1,0933	-1,1289	-1,1370	-1,1397	-1,1405	-1,1407	-1,1408
H3	+0,4331	+0,4708	+0,4880	+0,4922	+0,4934	+0,4938	+0,4939	+0,4940
H4	+0,4209	+0,4774	+0,4992	+0,5052	+0,5071	+0,5077	+0,5078	+0,5079

Tabela 3.5: Resultados CHELPG para o processo de convergência das cargas parciais (em unidades de carga elementar) para os átomos da ureia em um cluster 9x9x9 tratando uma molécula de forma explícita.

	Número de passos de iteração							
	isolada	1	2	3	4	5	6	7
C	+1,1048	+1,1732	+1,2353	+1,2512	+1,2565	+1,2580	+1,2585	+1,2586
O	-0,6850	-0,8833	-0,9519	-0,9721	-0,9782	-0,9801	-0,9806	-0,9808
N1	-1,0636	-1,0928	-1,1284	-1,1364	-1,1391	-1,1399	-1,1402	-1,1402
H1	+0,4330	+0,4705	+0,4875	+0,4917	+0,4929	+0,4933	+0,4934	+0,4934
H2	+0,4210	+0,4776	+0,4994	+0,5054	+0,5073	+0,5079	+0,5080	+0,5081
N2	-1,0642	-1,0934	-1,1289	-1,1370	-1,1397	-1,1405	-1,1407	-1,1408
H3	+0,4331	+0,4707	+0,4877	+0,4919	+0,4931	+0,4935	+0,4936	+0,4936
H4	+0,4209	+0,4775	+0,4993	+0,5054	+0,5073	+0,5078	+0,5080	+0,5080

parciais de cada átomo da ureia calculadas em diferentes tamanhos de cluster. Estes resultados foram obtidos através de um processo iterativo em que as cargas da molécula central serviam para definir as cargas de todas as moléculas vizinhas que compunham o cluster. Assim, obteve-se novos valores de cargas ao final de cada passo até que os resultados convergissem. O critério de convergência adotado foi de  $10^{-3}e$  para as cargas parciais e de  $10^{-3}$  ua para o módulo do momento de dipolo.

Pode-se verificar aumentos substanciais nas cargas dos átomos quando se compara os resultados convergidos (valores das cargas no passo 7) com os valores da ureia isolada. Estes aumentos estão entre 7% (nitrogênios) e 43% (oxigênios). Por exemplo, a variação percentual observada para o átomo de carbono foi de +14%. Estes resultados mostram a importância de tratar a molécula em seu ambiente cristalino para se obter resultados teóricos confiáveis. Resultados similares foram obtidos por Fonseca e colaboradores [3] ao incluir os efeitos de polarização do ambiente para calcular as cargas parciais de um cristal de L-arginina fosfatada e monohidratada.

Quando se analisa os resultados para diferentes clusters, comparando os valores das cargas parciais em cada passo do processo iterativo, verifica-se que, em relação aos valores obtidos no cluster 9x9x9, as diferenças apresentadas foram de no máximo +0,43% e +0,13% em relação aos clusters 5x5x5 e 7x7x7, respectivamente. Ambas as diferenças foram para o átomo de oxigênio. Isso mostra que este cálculo é pouco dependente do tamanho do cluster, visto que o resultado obtido no cluster 5x5x5 carrega uma diferença inferior a 0,5% em relação ao maior cluster estudado (que é aquele que fornece o resultado mais confiável).

A Tabela 3.6 apresenta os valores do momento de dipolo em cada passo do processo de convergência, incluindo os efeitos de ambiente a partir de clusters com tamanhos de 5x5x5, 7x7x7 e 9x9x9 células unitárias. Na comparação dos resultados convergidos com os resultados

Tabela 3.6: Resultados MP2/aug-cc-pVDZ para o processo de convergência do módulo do momento de dipolo (em unidades atômicas) em diferentes tamanhos de cluster tratando uma molécula de ureia de forma explícita. A diferença percentual  $\Delta\%$  é calculada utilizando-se os dados do passo “0” (isolado) e do passo “7” (convergido). A referência [54] apresenta um resultado experimental para o momento de dipolo obtido por difração com um valor de 2,58 ua. Os valores calculados aqui se diferenciam em apenas 16% do valor experimental.

	Número de passos de iteração								
	isolada	1	2	3	4	5	6	7	$\Delta\%$
5x5x5	1,8411	2,6849	2,8811	2,9533	2,9751	2,9816	2,9836	2,9842	62
7x7x7	1,8411	2,6465	2,8766	2,9479	2,9691	2,9755	2,9775	2,9780	62
9x9x9	1,8411	2,6455	2,8748	2,9456	2,9667	2,9730	2,9749	2,9755	62

da molécula em fase isolada, observa-se aumentos superiores a 60% nos valores de  $\mu$ . Este resultado ratifica a importância de tratar a molécula em seu ambiente cristalino para se obter resultados teóricos mais confiáveis.

Para o momento dipolo,  $\mu_c$  é a componente dominante. Seus valores no processo de convergência para o cluster 9x9x9 foram utilizados para construir o gráfico representado na Figura 3.4. Uma análise do gráfico evidencia a rápida convergência desta componente, bem como uma diferença significativa de valores a partir da inclusão do campo cristalino. Observa-se que há um aumento de 44% já a partir do primeiro passo, culminando em diferenças superiores a 60% a partir do passo 4.

Na comparação com os resultados obtidos no cluster 9x9x9, os valores convergidos de  $\mu$  nos clusters 5x5x5 e 7x7x7 diferem, respectivamente, em +0,29% e +0,09%. Assim como observado nos valores das cargas, estas pequenas diferenças percentuais mostram que o tamanho do cluster considerado para tratar o efeito do ambiente cristalino não influencia nos resultados do momento de dipolo.

Mesmo os resultados mostrando que o tamanho do cluster pouco interfere nos valores das cargas e do momento dipolo, optou-se por utilizar o cluster 9x9x9 na sequência do trabalho,

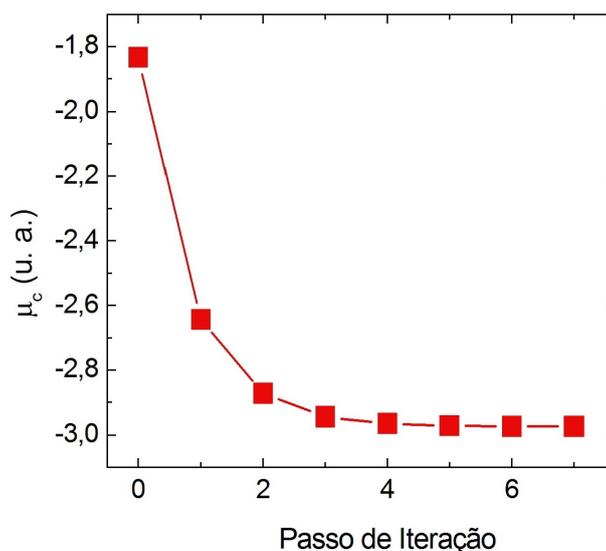


Figura 3.4: Convergência da componente dominante do momento de dipolo de uma molécula de ureia.

tendo em vista que a escolha de um sistema maior não aumenta significativamente o tempo computacional. Isto se dá pelo fato de que no tratamento através de cargas pontuais somente as integrais de um elétron são modificadas quando se cresce o ambiente que circunda a unidade central e é sabido que as integrais de dois elétrons é que são as responsáveis pelo encarecimento computacional.

### 3.5 Cargas Parciais

Para uma análise inicial, foram calculadas as cargas parciais da unidade central isolada considerando uma, duas e quatro moléculas de forma explícita. Para efeito de simplificação, chamar-se-á de molécula quando trata-se de uma explícita, dímero quando for duas explícitas e célula para o tratamento de quatro explícitas. Como os resultados pouco diferiram entre si, optou-se por considerar como ponto de partida para as cargas elétricas no processo de convergência com influência do ambiente cristalino os valores obtidos para a molécula. A Figura 3.5 apresenta a estrutura cristalina para a célula de ureia.

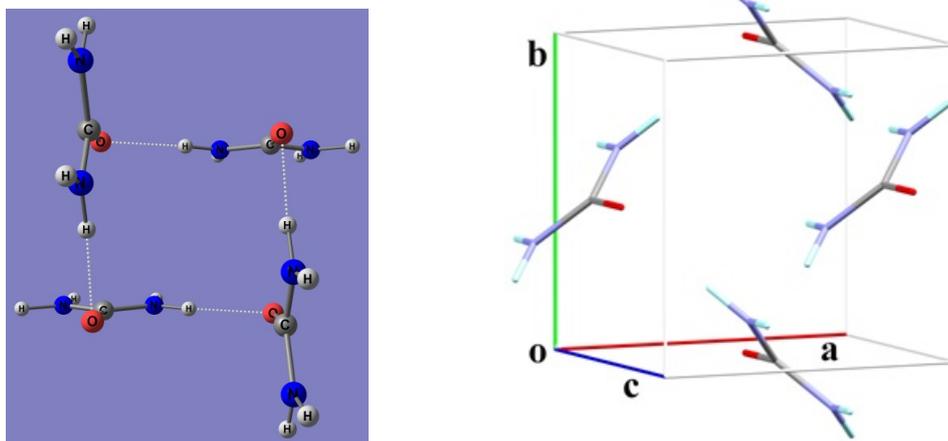


Figura 3.5: Estrutura cristalina da célula de ureia. A célula unitária é composta por 2 moléculas, mas considerou-se ao longo do trabalho a célula extendida composta por 2 células unitárias ou 4 moléculas.

A Tabela 3.7 apresenta os valores das cargas CHELPG convergidas para o cristal de ureia. Nos casos do dímero e da célula, o valor apresentado como carga convergida é dado pela média das cargas para átomos que ocupam a mesma posição em diferentes moléculas. Estes resultados

Tabela 3.7: Resultados CHELPG para as cargas parciais (em unidades de carga elementar) da ureia calculadas em cluster 9x9x9 tratando uma, duas e quatro moléculas explícitas.

	isolada	molécula	dímero	célula
C	+1,1048	+1,1732	+1,2349	+1,2211
O	-0,6850	-0,9808	-0,9776	-0,9814
N1	-1,0636	-1,1402	-1,1107	-1,1520
H1	+0,4330	+0,4934	+0,4827	+0,5218
H2	+0,4210	+0,5081	+0,5015	+0,5103
N2	-1,0642	-1,1408	-1,1719	-1,1530
H3	+0,4331	+0,4936	+0,5302	+0,5224
H4	+0,4209	+0,5080	+0,5109	+0,5108

apresentam diferenças significativas entre valores isolados e convergidos: para todos os casos aqui considerados, as diferenças estão situadas entre +4%, para os nitrogênios, e +43% para o oxigênio. Por exemplo, para o átomo de carbono a variação apresentada entre o valor de sua carga parcial considerando a molécula isolada e o valor obtido considerando o dímero embebido é de +12%. Contudo, quando se compara os resultados convergidos para um mesmo átomo em diferentes tratamentos, observa-se que as variações apresentadas são muito pequenas. Por exemplo, para o átomo de carbono, as diferenças estão entre 1% e 3%. A maior diferença apresentada é para os átomos de hidrogênio (8%) na comparação dos resultados da molécula e da célula.

## 3.6 Propriedades Elétricas

De posse dos resultados do processo de convergência das cargas parciais realizados na Seção 3.5, foram realizados os cálculos para obtenção das propriedades elétricas da ureia sob a influência do ambiente cristalino.

A Tabela 3.8 apresenta os valores MP2/aug-cc-pVDZ de algumas propriedades elétricas em cada passo do processo de convergência, calculadas em um cluster 9x9x9 considerando-se uma molécula de ureia de forma explícita. A comparação entre os resultados isolados e convergidos permite concluir que, tanto as componentes e o valor médio da polarizabilidade linear, quanto

Tabela 3.8: Resultados MP2/aug-cc-pVDZ para o processo de convergência algumas propriedades elétricas (em unidades atômicas) da molécula de ureia em um cluster 9x9x9. Definições das hiper(polarizabilidades:  $\langle\alpha\rangle = (\alpha_{aa} + \alpha_{bb} + \alpha_{cc})/3$ ,  $\beta_c = \beta_{aac} + \beta_{bbc} + \beta_{ccc}$  e  $\beta_{tot} = (\beta_a^2 + \beta_b^2 + \beta_c^2)^{1/2}$ .

	Número de passos de iteração							
	isolada	1	2	3	4	5	6	7
$\alpha_{aa}$	33,48	33,19	33,39	33,45	33,47	33,47	33,47	33,47
$\alpha_{bb}$	33,47	33,19	33,39	33,45	33,47	33,47	33,48	33,48
$\alpha_{cc}$	41,96	40,06	39,95	39,90	39,89	39,89	39,88	39,88
$\langle\alpha\rangle$	36,31	35,48	35,58	35,60	35,61	35,61	35,61	35,61
$\beta_{aac}$	-12,14	-27,07	-30,74	-31,58	-32,13	-32,22	-32,25	-32,26
$\beta_{bbc}$	-11,87	-27,00	-30,64	-31,48	-32,02	-32,12	-32,15	-32,16
$\beta_{ccc}$	75,33	48,32	33,57	30,58	28,77	28,42	28,32	28,29
$\beta_c$	51,31	5,75	-27,81	-32,48	-35,38	-35,92	-36,08	-36,14
$\beta_{abc}$	-44,28	-43,67	-44,91	-45,26	-45,26	-45,29	-45,30	-45,30
$\beta_{tot}$	51,32	5,84	27,83	32,50	35,40	35,94	36,10	36,15

a componente  $\beta_{abc}$  da primeira hiperpolarizabilidade, são pouco influenciadas pelo efeito de polarização do ambiente. Dentre estes, a maior variação observada é para a componente  $\alpha_{cc}$  da polarizabilidade linear, onde a comparação do resultado convergido com o isolado apresenta uma diminuição de 5%. Em contrapartida,  $\beta_c$  e  $\beta_{tot}$  são fortemente influenciadas pelo efeitos de polarização do ambiente cristalino. Por exemplo,  $\beta_{tot}$  apresenta um decréscimo de 30% no seu valor quando se compara os valores embebidos com os valores isolados. Para  $\beta_c$ , ocorre uma mudança de sinal sob o efeito de polarização do ambiente cristalino devido ao comportamento distinto entre as suas componentes. Enquanto as componentes negativas  $\beta_{aac}$  e  $\beta_{bbc}$  aumentam o módulo de seus valores de um fator de 1,7, a componente positiva  $\beta_{ccc}$  é reduzida em 62%. A combinação destes fatores levam  $\beta_c$  de 51,31 ua no caso isolado para -36,14 ua no caso embebido.

A Tabela 3.9 apresenta os valores MP2/aug-cc-pVDZ do processo de convergência de algumas propriedades elétricas da célula de ureia considerando um cluster 9x9x9. A análise dos resultados mostra que o efeito do campo cristalino sobre as hiperpolarizabilidades é bastante significativo, o que fica evidenciado nas variações observadas para  $\beta_{abc}$ , que aumenta 9%, e

Tabela 3.9: Resultados MP2/aug-cc-pVDZ para o processo de convergência de  $\alpha_{aa}$ ,  $\alpha_{cc}$ ,  $\langle\alpha\rangle$ ,  $\beta_{abc}$  e  $\beta_{tot}$  (em unidades atômicas) da célula de ureia em um cluster 9x9x9.

	Número de passos de iteração							
	isolada	1	2	3	4	5	6	7
$\alpha_{aa}$	140,74	140,42	141,36	141,59	141,66	141,68	141,68	141,69
$\alpha_{bb}$	140,75	140,41	141,35	141,58	141,66	141,67	141,68	141,68
$\alpha_{cc}$	155,43	148,72	147,74	147,47	147,41	147,39	147,38	147,38
$\langle\alpha\rangle$	145,64	143,18	143,48	143,55	143,57	143,58	143,58	143,58
$\beta_{abc}$	-145,24	-150,89	-157,30	-158,43	-158,79	-158,88	-158,90	-158,91
$\beta_{tot}$	1,98	6,83	9,33	10,01	10,22	10,28	10,29	10,30

para  $\beta_{tot}$ , que aumenta de um fator de 5,2. Entretanto, para a polarizabilidade linear este é bem menos importante. Seu valor médio convergido é reduzido em 1%, enquanto que suas componentes  $\alpha_{aa} = \alpha_{bb}$  e  $\alpha_{cc}$  variam +1% e +5%, respectivamente.

Outro fator que merece destaque é que o momento de dipolo praticamente se anula para a célula. Isto se deve ao fato de que, neste tratamento, o sistema adquire uma estrutura simétrica e, como é de conhecimento comum, o momento de dipolo depende justamente da assimetria na distribuição de cargas. Devido à nulidade de  $\mu$ , o valor de  $\beta_{vec}$  (que é a componente de  $\beta$  na direção de  $\mu$ , definida por  $\beta_{vec} = (\mu_a\beta_a + \mu_b\beta_b + \mu_c\beta_c)/|\vec{\mu}|$ ) também se anula. Contudo, vale ressaltar que o processo iterativo de polarização funciona mesmo neste caso, como ficou evidenciado na Tabela 3.7, onde pôde-se observar consideráveis variações nas cargas parciais da molécula, do dímero e da célula (caso simétrico).

Adicionalmente, o valor de  $\langle\alpha\rangle$  apresenta um comportamento aditivo quando se considera os efeitos de empacotamento. Os resultados mostram que o desvio da aditividade para  $\langle\alpha\rangle$ , calculado a partir da equação

$$\Delta = \frac{|(1/4)X^{célula} - X^{molécula}|}{X^{molécula}}, \quad (3.1)$$

com  $X$  representando a propriedade elétrica, não excede 1% na presença ou ausência das cargas embebidas. Como esperado, a primeira hiperpolarizabilidade é mais sensível do que a polari-

zabilidade linear aos efeitos do meio cristalino. Assim como reportado pela referência [4], um comportamento quase aditivo é observado para a componente  $\beta_{abc}$  da primeira hiperpolarizabilidade, com um desvio da aditividade de 12% [18%] na presença [ausência] dos efeitos de polarização do campo cristalino. Estes resultados indicam que os efeitos de interação intermolecular na componente  $\beta_{abc}$  possuem uma razoável contribuição das interações eletrostáticas, que aqui são contabilizadas por meio da aproximação do campo cristalino das cargas pontuais. Sem a contabilização deste efeito, um grande desvio é observado, relacionado à acentuada influência dos efeitos cooperativos induzidos pelas ligações de hidrogênio e outras interações não eletrostáticas [5]. Isto concorda com os resultados da referência [3], onde são analisados os efeitos de polarização do ambiente na primeira hiperpolarizabilidade do dímero da L-arginina fosfatada e monohidratada.

### 3.7 Susceptibilidades Macroscópicas

A partir das propriedades elétricas microscópicas, é possível estimar o valor das propriedades macroscópicas. Da polarizabilidade linear e da primeira hiperpolarizabilidade obtém-se, respectivamente, a susceptibilidade linear  $\chi_{ij}^{(1)}$  e a susceptibilidade não-linear de segunda ordem  $\chi_{ijk}^{(2)}$ .

As relações entre as grandezas físicas mencionadas acima são dadas pelas equações

$$\chi_{ij}^{(1)} = \frac{\alpha_{ij}}{\epsilon_0 V} \quad (3.2)$$

e

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \frac{\beta_{ijk}}{\epsilon_0 V} \quad (3.3)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo ( $8,85 \times 10^{-12}$  C<sup>2</sup>/Nm<sup>2</sup>) e  $V$  é o volume da célula unitária.

A Tabela 3.10 apresenta os resultados MP2/aug-cc-pVDZ para as susceptibilidade linear e não linear de segunda ordem do cristal de ureia. Adicionalmente são apresentados resultados teóricos de outros autores e experimentais para que seja realizada uma análise comparativa.

Tabela 3.10: Resultados MP2/aug-cc-pVDZ para as susceptibilidades linear e não-linear de segunda ordem (em pm/V) do cristal de ureia. Resultados teóricos e experimentais de outros autores foram incluídos para comparação.

	$\chi_{aa}^{(1)}$	$\chi_{bb}^{(1)}$	$\chi_{cc}^{(1)}$	$\chi_{abc}^{(2)}$
Neste trabalho				
isolada	0,867	0,867	0,957	-1,739
embebida	0,873	0,873	0,908	-1,903
[4] $F^{\alpha,\beta,CCSD}$	0,94	0,94	1,14	-2,11
[4] $F^{\alpha,\beta,CAM-B3LYP}$	0,89	0,89	1,07	-1,55
[5] RLFT4, MP2	1,15	1,15	1,73	-3,17
[6] HF/KS, B3LYP/TZPP	1,107	1,107	1,459	-1,816
[55] Experimental	1,17	1,17	1,49	$2,4 \pm 0,2$ (1064 nm) $2,6 \pm 0,6$ (597 nm)

Por um lado, observa-se que as componentes da susceptibilidade linear são subestimadas na comparação com os resultados experimentais. Estes resultados não são melhorados quando se computa o efeito de campo cristalino das cargas embebidas. A discrepância é grande (42%) para a componente  $\chi_{cc}^{(1)}$ , onde  $c$  é o eixo cristalográfico para o qual os efeitos da ligação de hidrogênio são esperados como sendo mais relevantes. Por outro lado, o valor estimado para  $\chi_{abc}^{(2)}$  embebido no campo cristalino está em melhor acordo com os resultados experimentais. Por exemplo, na comparação com o resultado da referência [55] utilizando  $\lambda = 1064$  nm, a diferença é de 21%. Na comparação com os resultados teóricos, verifica-se que os valores embebidos para  $\chi_{aa}^{(1)}$  e  $\chi_{cc}^{(1)}$  são subestimados em 7% e 20%, respectivamente, em comparação com os resultados da referência [4], obtidos a partir da aproximação da supermolécula, combinando cálculos semi-empíricos com o método *coupled cluster* com excitações simples e duplas através de um processo multiplicativo (AM1/ $F^{\alpha,CCSD}$ ). De forma similar, os resultados aqui apresentados são subestimados em 21% e 38% em comparação com aqueles apresentados na referência [6], onde os dados foram obtidos no nível B3LYP/TZPP a partir de processo periódico e em 24% e 48% em comparação com os valores da referência [5], computados a partir de um rigoroso esquema de campo local (RLFT). Comparações com os resultados teóricos das referências [4], [5]

---

e [6] mostram que os valores embebidos de  $\chi_{abc}^{(2)}$  diferem de 10%, 40% e 5%, respectivamente.

Embora os cálculos aqui apresentados forneçam resultados consistentes com a fase sólida, uma análise sistemática em aglomerados de ureia com diferentes tamanhos para considerar efeitos de interação intermolecular mais sutis é ainda necessário. Isto é particularmente importante para a descrição da componente  $\chi_{cc}^{(1)}$  da susceptibilidade linear.

# Capítulo 4

## Tioureia

### 4.1 Introdução

O objetivo desta seção é estudar os efeitos da substituição do átomo de oxigênio pelo átomo de enxofre (o que diferencia a tioureia da ureia) na distribuição de cargas e nas propriedades elétricas do sistema molecular. Para tal, será utilizado, assim como foi feito no estudo da ureia, dados experimentais [28] para o desenho da estrutura molecular e métodos *ab initio* para os cálculos das propriedades elétricas. Para estimar os efeitos do campo cristalino, será utilizado o processo de interação eletrostática, no qual as moléculas vizinhas à unidade central são tratadas como cargas pontuais. Estes dados experimentais mostram que a célula unitária da tioureia é composta por 4 moléculas, além de apresentar uma estrutura ortorrômbica, com grupo espacial  $Pnma$ , parâmetros  $a = 7,655 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,537 \text{ \AA}$  e  $c = 5,520 \text{ \AA}$  e volume da célula unitária de  $360,7 \text{ \AA}^3$ .

Estudos teóricos referentes às propriedades elétricas da molécula de tioureia são bastante escassos. Em particular, Pluta e Sadlej [48] mostraram que os efeitos de correlação eletrônica nas propriedades elétricas das moléculas de ureia e de tioureia são satisfatoriamente incluídos a partir de cálculos no nível MP2, não havendo a necessidade de métodos mais elaborados (CCSD ou CCSD(T)).

## 4.2 Cargas Parciais

Similarmente ao que foi realizado para o caso da ureia, os estudos da tiourea iniciaram-se com o cálculo das cargas parciais. As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam as estruturas para a molécula e a célula da tiourea, respectivamente. Foram feitos cálculos para as cargas parciais CHELPG da molécula e da célula da tiourea, obtendo-se resultados muito próximos. Assim, o ponto de partida escolhido para o processo iterativo de polarização do ambiente cristalino foram as cargas parciais obtidas para a molécula.

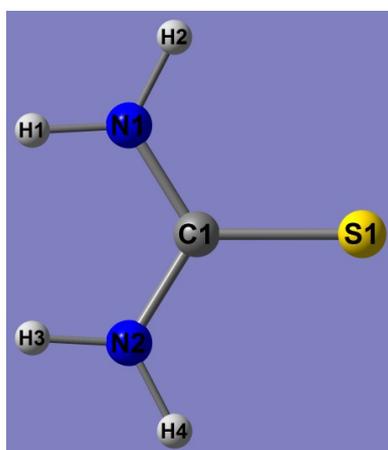


Figura 4.1: Estrutura molecular da tiourea.

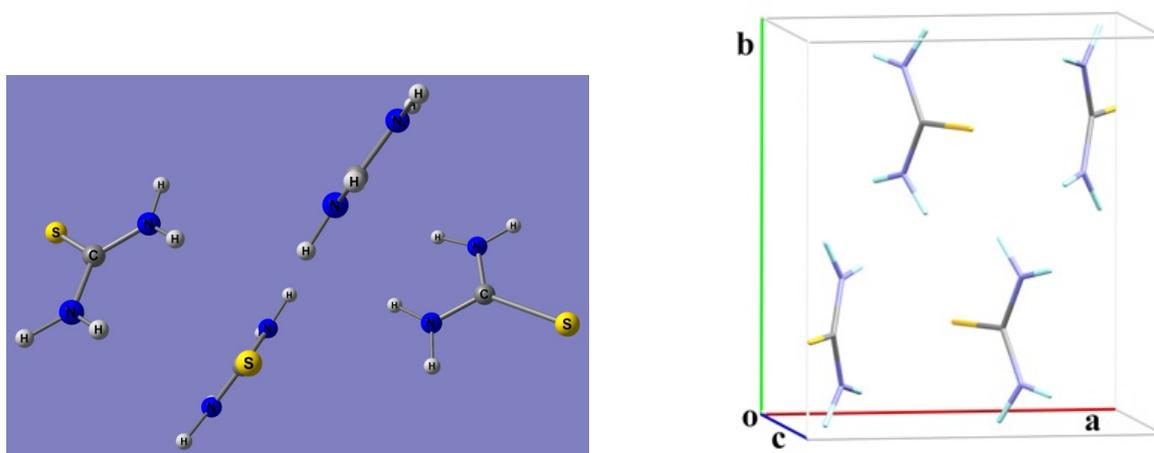


Figura 4.2: Estrutura cristalina da tiourea. A célula unitária é composta por 4 moléculas.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados CHELPG das cargas parciais da tioureia isolada e embebida calculadas em um cluster 9x9x9 tratando como unidade central uma molécula e uma célula. Para efeito de comparação, são acrescentados a esta tabela os dados da ureia calculados nas mesmas condições. Os resultados mostram que, assim como na ureia, as cargas parciais da tioureia também são fortemente influenciadas pelo campo cristalino. Quando se compara os resultados embebidos com os isolados, observa-se aumentos percentuais que atingem 61% e 62% para a molécula e a célula, respectivamente. No caso do molécula, a variação máxima é obtida para o átomo de enxofre e corresponde a uma variação líquida de  $0,29e$ , enquanto que, para a célula, a máxima variação observada se dá para o átomo de carbono e corresponde a uma diferença líquida de  $0,27e$ . Adicionalmente, o átomo de nitrogênio apresenta uma variação de 22% quando se computa o efeito do campo eletrostático.

Quando se analisa o efeito de substituição do átomo de oxigênio pelo átomo de enxofre nos valores das cargas parciais, ou seja, a comparação entre os resultados da tioureia com os resultados da ureia, verifica-se que o sinal das cargas de todos os átomos não se alteram. Entretanto, observa-se que os valores obtidos para as cargas parciais sofrem alterações que vão

Tabela 4.1: Comparativo dos resultados CHELPG para as cargas parciais (em unidades de carga elementar) da ureia e da tioureia isoladas e convergidas calculadas em um cluster 9x9x9 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ.

	Tioureia			Ureia		
	isolada	convergida		isolada	convergida	
		molécula	célula		molécula	célula
C	+0,4376	+0,5859	+0,7108	+1,1048	+1,2587	+1,2211
S/O	-0,4745	-0,7658	-0,7539	-0,6850	-0,9808	-0,9814
N1	-0,6606	-0,6709	-0,8038	-1,0636	-1,1402	-1,1520
H1	+0,3518	+0,4063	+0,4336	+0,4330	+0,4934	+0,5218
H2	+0,3269	+0,3532	+0,3658	+0,4210	+0,5081	+0,5103
N2	-0,6595	-0,6681	-0,7405	-1,0642	-1,1408	-1,1530
H3	+0,3518	+0,4059	+0,4019	+0,4331	+0,4936	+0,5224
H4	+0,3265	+0,3535	+0,3861	+0,4209	+0,5080	+0,5108

de  $-17\%$  para os hidrogênios da célula sob efeito do campo, até  $-60\%$  para o carbono isolado em ambos os casos, molécula e célula. Por exemplo, quando se analisa o átomo substituído, ou seja, a comparação das cargas parciais do enxofre e do oxigênio, verifica-se que as variações apresentadas para o caso isolada, para a molécula embebida e para a célula embebida são, respectivamente, de  $31\%$ ,  $22\%$  e  $23\%$ , o que corresponde a variações líquidas de  $0,21e$ ,  $0,22e$  e  $0,23e$ . Estas mudanças nas cargas parciais, acrescidas com a diferença no comprimento da ligação C=S ( $1,710 \text{ \AA}$ ) em relação à ligação C=O ( $1,258 \text{ \AA}$ ), são responsáveis pelo aumento do momento de dipolo da tioureia em relação à ureia. Para a molécula, o valor isolado [embebido] passa de  $1,84 \text{ ua}$  [ $2,98 \text{ ua}$ ] para  $2,29 \text{ ua}$  [ $3,62 \text{ ua}$ ].

### 4.3 Propriedades Elétricas

Agora serão analisados os efeitos do campo cristalino no momento de dipolo, nas componentes da polarizabilidade linear e da primeira hiperpolarizabilidade da molécula de tioureia. Os cálculos foram realizados no nível MP2 utilizando-se o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados MP2/aug-cc-pVDZ isolados e sob efeito do ambiente cristalino para o momento de dipolo e para algumas componentes relevantes de  $\alpha$  e  $\beta$ . Destaca-

Tabela 4.2: Resultados MP2/aug-cc-pVDZ para o momento de dipolo, a polarizabilidade linear e para primeira hiperpolarizabilidade (em unidades atômicas) da molécula de tioureia.

	isolada	embebida
$\mu$	2,29	3,62
$\alpha_{aa}$	47,30	47,29
$\alpha_{bb}$	57,63	58,28
$\alpha_{cc}$	68,02	63,05
$\langle\alpha\rangle$	57,65	56,20
$\beta_{aac}$	7,13	-0,38
$\beta_{bbc}$	-109,33	-142,42
$\beta_{ccc}$	100,74	-22,16
$\beta_c$	-1,47	-164,96

se que os efeitos de polarização do meio tem um impacto pequeno nos valores de  $\alpha_{aa}$  e  $\alpha_{bb}$ , enquanto que o valor de  $\alpha_{cc}$  é reduzido em 7% na comparação com o resultado da molécula isolada. Entretanto, os efeitos de polarização são bastante significativos no momento de dipolo e nas componentes da primeira hiperpolarizabilidade. Observa-se, por exemplo, que o momento de dipolo aumenta em 58% o seu valor no caso embebido. Adicionalmente, o efeito do campo cristalino produz uma redução considerável na magnitude de  $\beta_{ccc}$ , além de provocar uma mudança de sinal. Isto produz um aumento de duas ordens de grandeza na componente  $\beta_c$  da tioureia, porque para a molécula isolada os componentes dominantes quase se anulam mutuamente, enquanto que no caso embebido estas mesmas componentes têm o mesmo sinal. Comparando-se os resultados da tioureia (Tabela 4.2) com os resultados da ureia (Tabela 3.8), pode-se ver que a substituição do átomo de oxigênio pelo átomo de enxofre produz uma variação de +58% em  $\langle\alpha\rangle$ , além de aumentar o valor de  $\beta_c$  por um fator de 4,6. Ambas as variações são observadas para o caso embebido.

Na sequência serão apresentados os resultados obtidos para a célula da tioureia. Devido à sua alta simetria, o momento de dipolo do sistema se anula, enquanto os valores obtidos para as componentes da primeira hiperpolarizabilidade são insignificantes. Deste modo, a Tabela 4.3 apresenta algumas componentes e o valor médio da polarizabilidade linear obtidos para o sistema isolado e considerando os efeitos de polarização do ambiente cristalino.

Similarmente ao que foi observado para o caso da molécula embebida, os efeitos de polarização no valor da componente  $\alpha_{cc}$  da célula da tioureia levam a uma pequena redução da

Tabela 4.3: Resultados MP2/aug-cc-pVDZ para a polarizabilidade linear (em unidades atômicas) da célula de tioureia.

	isolada	embebida
$\alpha_{aa}$	208,23	204,23
$\alpha_{bb}$	240,46	241,78
$\alpha_{cc}$	244,37	236,07
$\langle\alpha\rangle$	231,02	227,36

ordem de 3%, quando comparado com o caso isolado. As demais componentes também são pouco afetadas, apresentando diferenças de  $-2\%$  e  $+0,5\%$  para  $\alpha_{aa}$  e  $\alpha_{bb}$ , respectivamente, culminando numa redução de 2% para o valor médio da polarizabilidade linear.

De forma análoga ao caso da ureia, conforme apresentado no final da Seção 3.6, o valor médio e as componentes da polarizabilidade linear da tioureia também apresentam um comportamento aditivo quando se considera os efeitos de empacotamento. Os desvios da aditividade, calculados a partir da equação (3.1), não excedem 1% considerando ambos os casos, isolado e embebido.

## 4.4 Susceptibilidades Macroscópicas

A partir dos dados da tabela 4.3, é possível calcular as susceptibilidades lineares através da equação (3.2). Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.4.

Como não foram encontrados valores das propriedades macroscópicas da tioureia na literatura, a comparação será feita apenas em relação aos valores obtidos para a ureia [Tabela 3.10]. Quando o átomo de oxigênio é substituído pelo átomo de enxofre, os valores das susceptibilidade linear sofrem significativas mudanças:  $\chi_{aa}^{(1)}$ ,  $\chi_{bb}^{(1)}$  e  $\chi_{cc}^{(1)}$  variam no caso isolado 21%, 43% e 34%, respectivamente. Quando se computa o efeito de polarização do ambiente cristalino, o mesmo comportamento é observado: variações de 24%, 43% e 32% são apresentadas para as componentes  $\chi_{aa}^{(1)}$ ,  $\chi_{bb}^{(1)}$  e  $\chi_{cc}^{(1)}$ , respectivamente. Deste modo pode-se concluir que, para fenômenos associados à absorção e/ou refração, o uso do cristal de tioureia é mais eficiente que o de ureia, tendo em vista que aquele apresenta valores da susceptibilidade linear significativamente maiores.

Tabela 4.4: Resultados MP2/aug-cc-pVDZ para as susceptibilidades linear do cristal de tioureia. Resultados teóricos e experimentais não foram encontrados para comparação.

	$\chi_{aa}^{(1)}$	$\chi_{bb}^{(1)}$	$\chi_{cc}^{(1)}$
isolada	1,074	1,241	1,261
embebida	1,054	1,248	1,218

# Capítulo 5

## 3-metil-4-nitropiridina-1-óxido (POM)

### 5.1 Introdução

Na sequência serão apresentados os resultados obtidos para as cargas e propriedades elétricas do composto 3-metil-4-nitropiridina-1-óxido (POM). Estes resultados foram obtidos utilizando a mesma metodologia empregada nos cristais de ureia e de tiourea, ou seja, utilização de dados experimentais extraídos da referência [29] para o desenho da estrutura cristalina e métodos *ab initio* para o cálculo das propriedades elétricas. O cálculo das cargas elétricas foi realizado através do método CHELPG, polarizando a unidade central mediante à convergência do momento de dipolo e das cargas parciais. A partir dos resultados convergidos das cargas parciais, foi realizado o cálculo das propriedades elétricas considerando o sistema embebido em um ambiente cristalino. Para este sistema, foi utilizado em todos os cálculos o conjunto de funções base 6-31+G(d), tendo em vista que o conjunto aug-cc-pVDZ que vinha sendo usado anteriormente mostrou-se demasiadamente dispendioso para tratar com MP2 compostos contendo um grande número de átomos (a molécula de POM possui 17 átomos). Os parâmetros experimentais mostram que a célula unitária é composta por 4 moléculas, além de apresentar estrutura ortorrômbica. Os parâmetros geométricos do composto POM são  $a = 20,890 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,094 \text{ \AA}$  e  $c = 5,135 \text{ \AA}$  e o volume da célula unitária é de  $653,7 \text{ \AA}^3$ . As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam as estruturas da molécula e da célula de POM estudadas nesta seção.

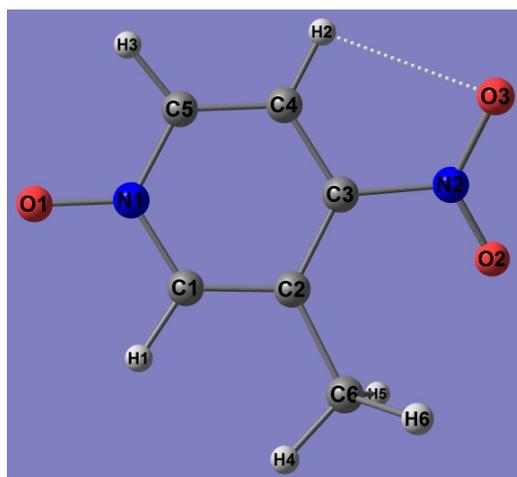


Figura 5.1: Estrutura molecular do composto POM.

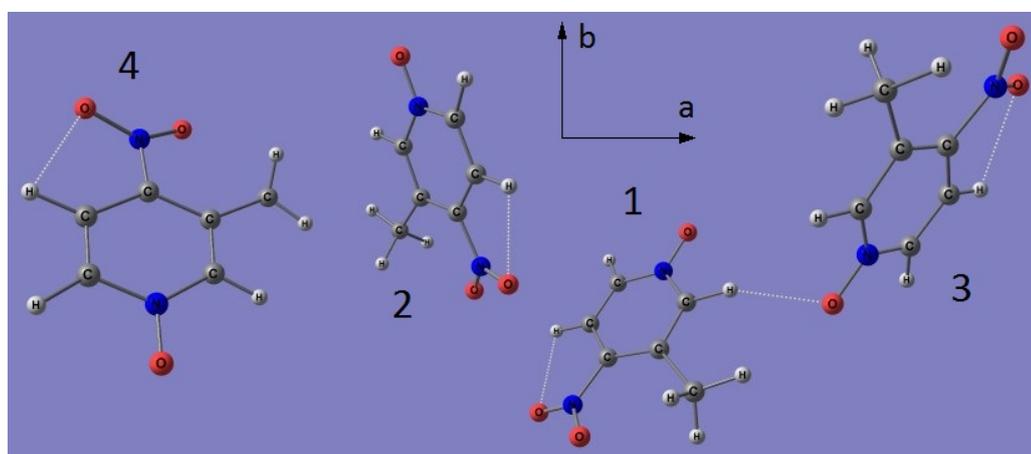


Figura 5.2: Estrutura cristalina do composto POM. A célula unitária é composta por 4 moléculas. São apresentados os eixos cristalinos *a* e *b*.

Alguns estudos relativos às propriedades elétricas do composto POM já foram realizados. Houve um estudo experimental [56] mostrando que a simetria molecular e a transferência de cargas levam ao desaparecimento do momento de dipolo. Adicionalmente, Guillaume e colaboradores [7] realizaram uma minuciosa investigação teórica das susceptibilidades linear e não-linear de 2ª ordem do composto POM utilizando a combinação de métodos *ab initio* (Hartree-Fock dependente do tempo e MP2) e semi-empíricos, além de analisar os efeitos de empacotamento a partir de um esquema multiplicativo. Este esquema se mostrou adequado para estimar as respostas linear e não-linear de 2ª ordem do cristal.

## 5.2 Cargas Parciais

Inicialmente foram calculadas as cargas parciais através do método CHELPG para os casos em que se considera a molécula e a célula de POM explicitamente. Posteriormente, foi realizado o processo de polarização iterativa considerando as moléculas da vizinhança como cargas pontuais. O processo foi repetido até que a convergência dos resultados fosse atingida.

A Tabela 5.1 apresenta os resultados CHELPG para as cargas parciais (em unidades de carga elementar) do composto POM isolado e sob a influência do ambiente cristalino, calculadas em um cluster 9x9x9, utilizando o conjunto de funções base 6-31+G(d) e considerando molécula e célula de forma explícita. Estes resultados mostram que as cargas parciais de todos os átomos são consideravelmente modificadas pela influência do campo cristalino. Para a molécula, verifica-se variações líquidas da carga que chegam a atingir  $0,15e$ , o que corresponde a uma diferença percentual de 28%. Esta variação é observada para o átomo de oxigênio que se encontra ligado ao anel. Para os oxigênios do grupo  $\text{NO}_2$ , as variações percentuais observadas são de 14% e 20%, enquanto o nitrogênio sofre uma variação líquida de  $0,10e$  (14%). Quando se analisa as cargas parciais dos carbonos verifica-se que, com exceção do átomo C3 (carbono que conecta o anel ao grupo  $\text{NO}_2$ ), todos aqueles que compõem o anel são menos influenciados pelo efeito da polarização do ambiente do que o carbono que forma o grupo metil. Este último apresenta uma variação líquida de  $0,05e$ , quando se computa o efeito da vizinhança, o que

Tabela 5.1: Resultados CHELPG para as cargas parciais (em unidades de carga elementar) do composto POM isolado e convergido calculadas em um cluster 9x9x9 com o conjunto de funções base 6-31+G(d).

	molécula		célula	
	isolada	embebida	isolada	embebida
N1	+0,4340	+0,4652	+0,4544	+0,4785
C1	-0,1695	-0,1897	-0,1943	-0,2056
C2	+0,1271	+0,1492	+0,1605	+0,1640
C3	-0,0254	+0,0126	-0,0562	-0,0075
C4	-0,1824	-0,1995	-0,1388	-0,1686
C5	-0,0657	-0,0531	-0,0917	-0,0744
O1	-0,5232	-0,6700	-0,5391	-0,6684
C6	-0,2842	-0,3332	-0,2916	-0,3398
N2	+0,6853	+0,7812	+0,6710	+0,7714
O2	-0,3994	-0,4560	-0,3796	-0,4352
O3	-0,4150	-0,4972	-0,4070	-0,4968
H1	+0,1692	+0,2123	+0,1779	+0,2137
H2	+0,1812	+0,2138	+0,1661	+0,2019
H3	+0,1451	+0,1738	+0,1485	+0,1733
H4	+0,0835	+0,1076	+0,0843	+0,1079
H5	+0,1222	+0,1314	+0,1134	+0,1289
H6	+0,1170	+0,1515	+0,1221	+0,1566

corresponde a uma diferença percentual de 17%. Para o carbono C3 a variação é de 0,04e. Em contrapartida, as cargas parciais dos hidrogênios comportam-se de forma equivalente, não importando se estão ligados ao anel central ou formando o grupo metil (C6). A variação média apresentada para este átomo é de 22%. Para a célula, os resultados são similares àqueles apresentados para a molécula. A maior diferença observada é também para a carga parcial do oxigênio ligado ao anel, que atinge uma variação líquida de 0,13e (24%). Os oxigênios do grupo NO<sub>2</sub> variam percentualmente 15% e 22%, enquanto o nitrogênio sofre uma variação líquida de 0,10e (15%). As cargas dos carbonos e dos hidrogênios também tem comportamento similar ao da molécula, apresentando uma variação máxima de 0,05e (17%) para o carbono do grupo metil e uma média de 22% para os hidrogênios.

Quando se faz a comparação entre os diferentes tratamentos, molécula e célula, observa-se que as variações são mais sutis. Os carbonos que formam o anel são os átomos que apresentam as maiores diferenças, atingindo  $0,04e$ . Todos os demais átomos não ultrapassam variações da ordem de  $0,02e$ .

Adicionalmente, são apresentadas na Figura 5.3 as curvas de convergência do momento de dipolo da molécula e da célula do composto POM. Observa-se claramente a rápida saturação dos valores de  $\mu$ , tendo em vista que a partir do quarto passo iterativo já não se constata variações significativas. Verifica-se também que o momento de dipolo da célula apresenta um valor 27% maior que o da molécula no caso isolado, mas sob o efeito do campo cristalino seu valor se anula devido às interações eletrostáticas com sua vizinhança.

Todos estes resultados mostram que o método CHELPG consegue contabilizar de modo satisfatório os efeitos de ambiente e que pode ser utilizado para estimar estes efeitos nas propriedades elétricas do composto POM.

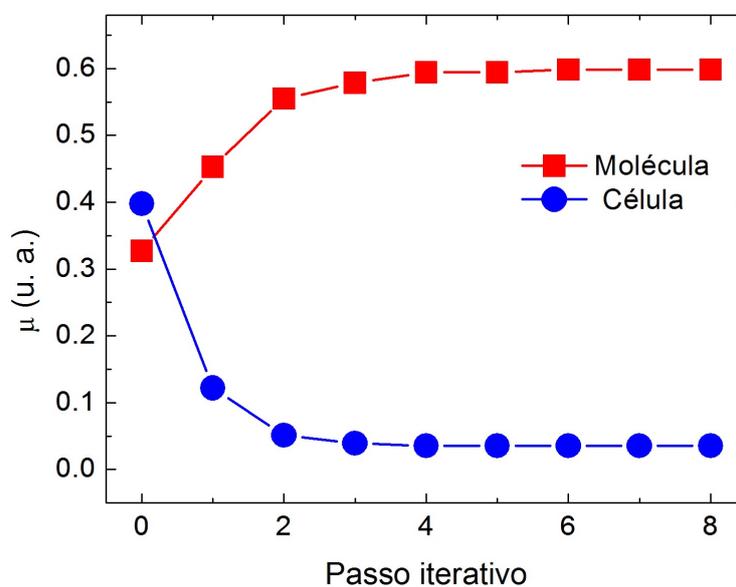


Figura 5.3: Convergência do momento de dipolo da molécula e da célula do composto POM.

### 5.3 Propriedades Elétricas

Após encerrar-se o processo de convergência das cargas parciais do composto POM, o trabalho seguiu através dos cálculos das propriedades elétricas. Para tal, foram considerados três casos distintos: molécula, dímero (apenas as moléculas 1 e 2 da Figura 5.2) e célula. A utilização do dímero servirá unicamente para analisar possíveis comportamentos aditivos.

A Tabela 5.2 apresenta os resultados MP2/6-31+G(d) isolados e sob a influência do meio cristalino das propriedades elétricas (em unidades atômicas) para a molécula, o dímero e a célula

Tabela 5.2: Resultados MP2/6-31G+(d) isolados e embebidos para as propriedades elétricas (em unidades atômicas) para a molécula, o dímero e a célula do composto POM calculadas em um cluster 9x9x9.

	molécula		dímero		célula	
	isolada	embebida	isolada	embebida	isolada	embebida
$\mu_a$	0,29	0,28	-0,28	0,00	0,18	0,01
$\mu_b$	-0,08	-0,44	-0,17	-0,95	0,23	0,02
$\mu_c$	0,14	0,29	0,10	-0,01	0,30	0,00
$\mu$	0,33	0,58	0,34	0,95	0,42	0,02
$\alpha_{aa}$	94,56	94,02	202,28	200,34	425,18	423,19
$\alpha_{bb}$	133,72	131,68	260,94	256,11	507,59	502,80
$\alpha_{cc}$	88,44	88,38	169,07	168,52	338,58	338,39
$\langle\alpha\rangle$	105,58	104,69	210,77	208,32	423,87	421,46
$\beta_{aaa}$	138,77	152,80	-145,95	-112,58	-223,32	-258,91
$\beta_{aab}$	260,70	294,63	666,46	693,55	-8,69	-42,93
$\beta_{abb}$	595,51,	662,80	-225,22	-142,45	-291,29	-312,52
$\beta_{bbb}$	1115,94	1204,67	2061,42	2152,66	-226,25	-324,60
$\beta_{aac}$	-94,10	-87,27	56,08	35,80	-28,61	-55,46
$\beta_{abc}$	-193,58	-202,50	-424,32	-425,90	-827,61	-872,46
$\beta_{bbc}$	-263,89	-305,76	74,66	35,01	-88,40	-109,60
$\beta_{acc}$	69,62	67,58	-20,91	-8,33	-43,57	-32,90
$\beta_{bcc}$	52,22	53,00	123,68	115,91	-24,10	-31,81
$\beta_{ccc}$	16,03	24,50	12,20	2,17	33,99	24,58
$\beta_{vec}$	216,52	-947,97	-1061,59	-2962,10	-438,28	-666,68
$\beta_{tot}$	1674,77	1823,60	2881,94	2974,69	621,05	737,85

do composto POM calculadas em um cluster 9x9x9. De maneira similar ao que se observou nos outros sistemas moleculares estudados neste trabalho, os resultados apresentados mostram significativas alterações dos valores das propriedades elétricas quando se computa os efeitos do campo cristalino.

Quando se computa o efeito do meio sobre o momento de dipolo, verifica-se que este produz um aumento de 76% na situação em que a molécula é tratada explicitamente. Para o dímero, este efeito é ainda maior, apresentando um valor embebido 2,8 vezes maior que o caso isolado. No caso da célula, verifica-se que o valor de  $\mu$  sob o efeito da vizinhança se torna nulo, tendo em vista a simetria do sistema tratado explicitamente.

Para a polarizabilidade linear as modificações sob o efeito do ambiente são mais sutis. Por exemplo, para a polarizabilidade linear média a comparação entre resultados isolados e convergidos apresenta uma diferença percentual de  $-1\%$  para a molécula, para o dímero e para a célula. Todas as componentes de  $\alpha$  apresentam resultados similares aos obtidos para  $\langle\alpha\rangle$ .

Analogamente ao que foi observado para o momento de dipolo, a primeira hiperpolarizabilidade também apresenta consideráveis variações devido ao efeito dos vizinhos. Quando se computa este efeito sobre a molécula e o dímero, verifica-se que a componente mais afetada é a  $\beta_{ccc}$ , onde a diferença percentual entre os resultados isolados e convergidos atingiram 53% e 82%, respectivamente. Destaca-se também, para o caso do dímero, as variações apresentadas para as componentes  $\beta_{aaa}$  (23%),  $\beta_{abb}$  (37%),  $\beta_{aac}$  (36%),  $\beta_{bbc}$  (53%) e  $\beta_{acc}$  (60%). Adicionalmente, constata-se que todas as componentes da primeira hiperpolarizabilidade na célula de POM também apresentaram resultados embebidos com significativos aumentos percentuais em comparação com os mesmos valores em fase isolada. Como resultados mais relevantes, pode-se destacar: as componentes  $\beta_{bbb}$  e  $\beta_{aac}$  tiveram seus valores aumentados em 43% e 94%, respectivamente, e a componente  $\beta_{aab}$  apresentou um valor embebido em torno 5 vezes maior que o valor isolado.

Outro ponto que merece destaque nos resultados é que, de forma similar ao que foi observado para as primeiras moléculas estudadas – ureia e a tioureia – e também reportado pela

referência [4] a respeito da ureia, algumas componentes das propriedades elétricas do composto POM apresentam um comportamento aditivo. Verifica-se que o valor médio da polarizabilidade linear apresenta um desvio da aditividade, calculado pela equação (3.1), de 0,4% [1%] para o caso isolado [embebido]. Com esta análise é possível estimar o erro inerente a uma possível extrapolação nos valores de  $\langle\alpha\rangle$  para o caso de se considerar uma quantidade maior de moléculas de POM de modo explícito.

Pode-se destacar também que este comportamento aditivo na primeira hiperpolarizabilidade é claramente observado para a componente  $\beta_{abc}$ . Ela apresenta um desvio da aditividade de 7% para o caso isolado e de 8% para o caso embebido. Contudo, quando se analisa outras componentes de  $\beta$ , não observa-se o mesmo comportamento. Em alguns casos até se verifica um caráter aditivo na comparação entre dímero e a molécula. Entretanto, quando é feita a mesma análise incluindo resultados da célula, a aditividade não é observada. Por exemplo, tomando a razão  $\beta_{\text{dímero}}/\beta_{\text{molécula}}$  para a componente  $\beta_{bbb}$  obtém-se um valor de 1,85. Em contrapartida, a razão  $\beta_{\text{célula}}/\beta_{\text{molécula}}$  para a mesma componente de  $\beta$  isolada [embebida] apresenta um valor de 0,20 [0,27], resultando em um desvio da aditividade de 95% [93%]. Estes resultados mostram que, numa possível extrapolação para um sistema em que se considere um grande número de moléculas de POM, todas as componentes da primeira hiperpolarizabilidade se anulariam, com exceção de  $\beta_{abc}$ . Um resultado similar foi obtido para o composto POM na referência [7]. Para a ureia, estudada neste trabalho, o tamanho máximo considerado para cristal, 4 moléculas (ou 2 células unitárias), foi suficiente para observar a componente dominante ( $\beta_{abc}$ ). Isto se deu principalmente pela alta simetria apresentada pela ureia no seu estado cristalino.

## 5.4 Susceptibilidades Macroscópicas

A partir das propriedades elétricas microscópicas, apresentadas na Tabela 5.2, é possível estimar, utilizando-se os parâmetros do cristal extraídos da referência [29] e as equações (3.2) e (3.3), o valor das componentes das propriedades macroscópicas  $\chi_{ij}^{(1)}$  e  $\chi_{ijk}^{(2)}$ .

A Tabela 5.3 apresenta os resultados MP2/6-31+G(d) para as susceptibilidades linear e não

Tabela 5.3: Resultados MP2/6-31+G(d) para as susceptibilidades linear e não-linear de segunda ordem (em pm/V) do composto POM. Resultados teóricos de outros autores foram incluídos para comparação.

		$\chi_{aa}^{(1)}$	$\chi_{bb}^{(1)}$	$\chi_{cc}^{(1)}$	$\chi_{abc}^{(2)}$
Neste trabalho	isolada	1,212	1,447	0,965	4,586
	embebida	1,206	1,433	0,965	4,835
[7]	$F^{\alpha,\beta,MP2}$	1,15	1,41	0,99	3,7

linear de segunda ordem do composto POM. Nestes casos não foram encontrados resultados experimentais para uma possível comparação dos dados. Entretanto, a referência [7] apresenta resultados teóricos para a susceptibilidade linear e para a componente  $\chi_{abc}^{(2)}$  da susceptibilidade não-linear de segunda ordem do composto POM calculados a partir de uma extrapolação de um esquema multiplicativo para incluir os efeitos do ambiente cristalino com o nível de cálculo MP2. Os resultados aqui apresentados mostram-se em boa concordância com os resultados da referência citada acima. Para a susceptibilidade linear, as diferenças foram de 5%, 3% e -3% para os resultados isolados das componentes  $\chi_{aa}^{(1)}$ ,  $\chi_{bb}^{(1)}$  e  $\chi_{cc}^{(1)}$ , respectivamente. As variações percentuais praticamente não se alteram quando se inclui o efeito de polarização, observando-se apenas uma pequena diminuição da diferença percentual para a componente  $\chi_{bb}^{(1)}$  (2%). Para a susceptibilidade não-linear de segunda ordem, os resultados deste trabalho apresentaram uma discrepância mais significativa em relação à referência [7]. O valor isolado para  $\chi_{abc}^{(2)}$  é 24% maior que o da referência e, quando são computados os efeitos de polarização do ambiente cristalino, essa diferença aumenta para 31%.

# Capítulo 6

## Conclusões

No presente trabalho foram apresentados os resultados *ab initio* para os efeitos de polarização do ambiente cristalino na propriedades elétricas de três compostos distintos. Os resultados obtidos para os dois primeiros compostos, ureia e tioureia, resultaram em um trabalho publicado [58]. O trabalho referente ao último composto, 3-metil-4-nitropiridina-1-óxido (POM), está em fase de produção. Para obtenção dos resultados aqui apresentados, foram utilizados as aproximações de Hartree-Fock e a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem para se incluir os efeitos de correlação eletrônica nas propriedades elétricas dos compostos. Estas foram calculadas através do método numérico de Campo Finito (FF, na sigla em inglês). Os efeitos de ambiente cristalino foram incluídos através de um processo iterativo de polarização eletrostática em que as moléculas vizinhas ao composto de referência são tratadas como cargas pontuais.

De um modo geral, os principais resultados obtidos foram:

- Na etapa inicial do estudo da ureia, foram realizados testes para verificar os efeitos da intensidade do campo aplicado no método FF, da escolha do conjunto de funções base para tratar a molécula e do tamanho do cluster considerado na vizinhança do composto de referência. Foi verificado que, no primeiro teste, a escolha da intensidade do campo aplicado (valores variando de  $5 \times 10^{-4}$  ua a  $25 \times 10^{-4}$  ua) não altera significativamente nenhuma das propriedades elétricas calculadas para a molécula de ureia. A maior variação observada foi de 0,6% para a componente  $\beta_{abc}$  da primeira hiperpolarizabilidade. No

segundo verificou-se que o conjunto de funções base escolhido pode interferir em até 8% nos valores de  $\beta_{abc}$ . Contudo, esta diferença não é tão significativa levando em conta o aumento de custo computacional que seria inserido caso se optasse pelo melhor conjunto de funções base utilizado neste teste (t-aug-cc-pVTZ). No último teste, onde se analisou o efeito do tamanho do cluster, pôde-se observar que as cargas parciais da molécula não são afetadas (variações máximas inferiores a 0,5%) pela escolha de um cluster contendo 5x5x5, 7x7x7 ou 9x9x9 células. O tamanho do cluster também praticamente não interfere nos valores do momento de dipolo da molécula, visto que as variações observadas não atingiram 1%.

- No cálculo das cargas parciais da ureia sob o efeito do ambiente cristalino, verificou-se que estas são bastante influenciadas pelo meio. A máxima variação observada foi para o átomo de oxigênio, onde a comparação entre resultados isolados e embebidos apresentou uma diferença de 43%.
- Para o cálculo das propriedades elétricas da ureia constata-se que o efeito do meio produz significantes alterações nos valores de  $\beta_c$  (mudança de sinal) e  $\beta_{tot}$  (-30%) para a molécula e nos valores de  $\beta_{abc}$  (+9%) e de  $\beta_{tot}$  (aumento por um fator de 5,2) para a célula.  $\beta_{abc}$  é a única componente de  $\beta$  que permanece não nula após se introduzir o efeito de polarização do ambiente cristalino.
- É verificado um comportamento aditivo para o valor médio de  $\alpha$  ( $\Delta \geq 1$ ). Já para a componente  $\beta_{abc}$ , o desvio da atividade é de 12% [18%] na presença [ausência] dos efeitos da vizinhança, indicando que os efeitos de interação molecular possuem uma razoável contribuição nas interações eletrostáticas.
- Algumas propriedades elétricas macroscópicas calculadas aqui apresentaram razoável acordo com trabalhos teóricos existentes na literatura. Adicionalmente, o valor de  $\chi_{abc}^{(2)}$  diferiu em 21% do resultado experimental apresentado pela referencia [55].

- Para o segundo composto estudado, tioureia, verificou-se que as cargas parciais são fortemente influenciadas pelo efeito de polarização do ambiente cristalino. Destaca-se principalmente os resultados obtidos para o átomo de enxofre, os quais apresentaram diferenças entre valores embebidos e isolados superiores a 60%, tanto para a molécula quanto para a célula.
- O momento de dipolo e a componente  $\beta_c$  da primeira hiperpolarizabilidade da molécula de tioureia são significativamente alterados pelo efeito do campo cristalino. O primeiro apresenta uma variação de 58% e a segunda tem o seu valor aumentado em duas ordens de grandeza.
- A substituição do átomo de oxigênio (ureia) pelo átomo de enxofre (tioureia) produz uma variação de +58% em  $\langle\alpha\rangle$  e aumenta o valor de  $\beta_c$  por um fator de 4,6.
- As componentes e o valor médio da polarizabilidade linear da tioureia também apresentam comportamento aditivo. Os desvios da aditividade não ultrapassam 1%.
- Na comparação com a ureia, as componentes  $\chi_{aa}^{(1)}$ ,  $\chi_{bb}^{(1)}$  e  $\chi_{cc}^{(1)}$  da susceptibilidade linear da tioureia apresentam, respectivamente, valores isolados [embebidos] 21% [24%], 43% [43%] e 34% [32%] maiores, mostrando que para fenômenos associados à absorção e/ou refração, o uso do cristal de tioureia é mais eficiente que o de ureia.
- No último composto estudado, POM, observou-se que as suas cargas parciais são também fortemente influenciadas pelo efeito do meio. A maior variação ocorre para o caso da molécula, sendo de +28%. O átomo que apresenta esta variação é o oxigênio ligado ao anel.
- O resultado obtido para o momento de dipolo convergido da molécula de POM é 76% maior que o valor isolado. No dímero, o valor embebido é 2,8 vezes maior que o resultado isolado. As componentes de  $\beta$  também são muito influenciadas pelo ambiente cristalino. Destaca-se a variação da componente  $\beta_{ccc}$  no dímero que obteve uma diminuição de 82%,

---

bem como o aumento de 94% em  $\beta_{aac}$  da célula. Por fim, a componente  $\beta_{aab}$  apresentou um valor embebido 5 vezes maior o resultado isolado.

- O valor médio da polarizabilidade linear e a componente  $\beta_{abc}$  do composto POM apresentam um desvio da aditividade de, respectivamente, 0,4% [1%] e 7% [8%] para o caso isolado [embebido]. As demais componentes de  $\beta$  tendem a se anular numa possível extrapolação em que se considere em número maior de moléculas de forma explícita.
- Os resultados apresentados para susceptibilidade linear do composto POM estão em boa concordância com os resultados da referência [7]. As diferenças percentuais situam-se entre  $-3\%$  e  $+5\%$ . Para a susceptibilidade não-linear de 2ª ordem, os resultados são mais discrepantes

# Bibliografia

- [1] P. N. Prasad e D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical effects in Molecules and Polymers*. Wiley, New York, 1991.
- [2] M. A. Spackman, P. Munshi e D. Jayatilaka, *Chem. Phys. Lett.* **443**, 87 (2007).
- [3] T. L. Fonseca, J. R. Sabino, M. A. Castro e H. C. Georg, *J. Chem. Phys.* **133**, 144103 (2010).
- [4] M. Oljniczak, M. Pecul, B. Champagne e E. Botek, *J. Chem. Phys.* **128**, 244713 (2008).
- [5] H. Reis e M. G. Papadopoulos, *J. Chem. Phys* **109**, 6828 (1998).
- [6] M. Ferrero, B. Civalleri, M. Rérat, R. Orlando e R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* **131**, 214704 (2009).
- [7] M. Guillaume, E. Botek, B. Champagne, F. Castet e L. Ducasse, *J. Chem. Phys.* **121**, 7390 (2004).
- [8] F. Castet e B. Champagne, *J. Phys. Chem. A* **105**, 1366 (2001).
- [9] T. Seidler, K. Stadnicka e B. Champagne, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 2114 (2014).
- [10] M. M. Szostak, H. Chojnacki, K. Piela, U. Okwieka-Lupa, E. Bidzińska, K. Dyrek, *J. Phys. Chem. A* **115**, 7448 (2011).
- [11] T. U. Devi, N. Lawrence, R. R. Babu, S. Selvanayagam, H. Stoeckli-Evans e K. Ramamurthi, *Cryst. Growth Des.* **9**, 1370 (2009).

- 
- [12] R. Sankar, C. M. Raghavan, M. Balagi, R. M. Kumar e R. Jayavel, *Cryst. Growth Des.* **7**, 348 (2007).
- [13] T. Pal, T. Kar, G. Bocelli e L. Rigi, *Cryst. Growth Des.* **4**, 743 (2004).
- [14] S. Manivannan e S. Dhanuskodi, *Cryst. Growth Des.* **4**, 845 (2004).
- [15] S. Adhikari e T. Kar, *J. Cryst. Growth* **356**, 4 (2012).
- [16] T. Mallik e T. Kar, *J. Cryst. Growth* **274**, 251 (2005).
- [17] T. Pal, T. Kar, X. Q. Wang, G. Y. Zhou, D. Wang, X. F. Cheng e Z. H. Yang, *J. Cryst. Growth* **235**, 523 (2002).
- [18] M. L. Caroline, A. Kandasamy, R. Mohan e S. Vasudevan, *J. Cryst. Growth* **311**, 1161 (2009).
- [19] G. F. Lipscomb, A. F. Garito e R. S. Narang, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 663 (1981).
- [20] D. V. Isakov, M. S. Belsley, E. M. Gomes, H. Gonçalves, P. Shellenberg e B. G. Almeida, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 181903 (2014).
- [21] D. S. Chemla, J. L. Oudar, J. Jerphagnon, *Phys. Rev. B* **12**, 4534 (1975).
- [22] H. Reis, M. G. Papadopoulos, P. Calaminici, K. Jug, e A. M. Köster, *Chem. Phys.* **261**, 359 (2000).
- [23] M. Guillaume e B. Champagne, *Struct. Chem.* **15**, 385 (2004).
- [24] M. Guillaume e B. Champagne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3284 (2005).
- [25] A. E. Whitten, D. Jayatilaka, e M. A. Spackman, *J. Chem. Phys.* **125**, 174505 (2006).
- [26] G. W. A. Welch, P. G. Karamerzanis, A. J. Misquitta, A. J. Stones e S. L. Price, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 522 (2008).

- 
- [27] N. Sklar, M. E. Senko e B. Post, *Acta Cryst.* **14**, 716 (1961).
- [28] M. R. Truter, *Acta Cryst.* **22**, 556 (1967).
- [29] F. Baert, P. Schweiss, G. Heger e M. More, *J. Mol. Struct.* **178**, 29 (1988).
- [30] J. D. M. Viana, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [31] N. H. Morgon e K. Coutinho [Eds], *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Livraria da Física, São Paulo, 2007.
- [32] H. C. Georg, *Efeitos do Meio em Propriedades Conformacionais e Eletrônicas de Moléculas*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- [33] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [34] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover, Mineola, 1996.
- [35] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, Chichester, 2007.
- [36] C. Møller e M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [37] R. Eisberg e R. Resnick, *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Campus, Rio de Janeiro, 1979.
- [38] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*. Prentice-Hall, New Jersey, 1991.
- [39] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [40] P. H. Guadagnini, R. E. Bruns e A. A. Souza, *Química Nova*. **19**, 148 (1996).
- [41] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- [42] K. B. Wiberg e P. R. Rablen, *J. Comp. Chem.* **14**, 1504 (1993).

- 
- [43] D. D. Grier e A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3556 (1982).
- [44] C. M. Breneman e K. B. Wiberg, *J. Comp. Chem.* **11**, 361 (1955).
- [45] K. Kamada, M. Ueda, H. Nagao, K. Tawa, T. Sugino, Y. Shmizu e K. Ohta, *J. Phys. Chem.* **14**, 716 (2000).
- [46] M. J. Frisch, G.W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [47] C. Adant, M. Dupuis, e J. L. Brédas, *Int. J. Quantum Chem.*, **56**, 497 (1995).
- [48] T. Pluta e A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **114**, 136 (2001).
- [49] A. Alparone e S. Millefiori, *Chem. Phys. Lett.* **416**, 282 (2005).
- [50] Z. Benková, I. Cernusák, e P. Zahradník, *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 2133 (2007).
- [51] J. Perez e M. Dupuis, *J. Phys. Chem.* **95**, 6525 (1991).
- [52] K. Wu, J. G. Snijders, e C. Lin, *J. Phys. Chem. B* **106**, 8954 (2002).
- [53] R. W. Góra e B. Blasiak, *J. Phys. Chem. A* **117**, 6859 (2013).
- [54] H. Birkedal, D. Madsen, R. H. Mathiesen, K. Knudsen, H.-P. Weber, P. Pattison, e D. Schwarzenbach, *Acta Cryst. A* **60**, 371 (2004).
- [55] Z. H. Levine e D. C. Allan, *Phys. Rev. B* **48**, 7783 (1993).
- [56] J. Zyss, D. S. Chemla e J. F. Nicoud, *J. Chem. Phys.* **74**(9), 4800 (1981).
- [57] J. M. Halbout, S. Blit, W. Donaldson e C. L. Tang, *IEEE J. Quantum Electron.* **15**, 1176 (1979).
- [58] O. L. Santos, T. L. Fonseca, J. R. Sabino, H. C. Georg e M. A. Castro, *J. Chem. Phys.* **143**, 234503 (2015).