

Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física

João Victor de Brito Costa

**Hiperpolarizabilidades das moléculas
Li-H₃C₄N₂ · · · Na₂ e Li-H₃C₄N₂ · · · Ca:
comparação entre resultados baseados
em teoria do funcional da densidade e
coupled cluster.**

Goiânia

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TRABALHOS DE CONCLUSÃO DE CURSO DE GRADUAÇÃO NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio do Repositório Institucional (RI/UFG), regulamentado pela Resolução CEPEC no 1240/2014, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei no 9.610/98, 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.

O conteúdo dos Trabalhos de Conclusão dos Cursos de Graduação disponibilizado no RI/UFG é de responsabilidade exclusiva dos autores. Ao encaminhar(em) o produto final, o(s) autor(a)(es)(as) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação (TCCG)

Nome completo do autor: **João Victor de Brito Costa.**

Título do trabalho: **Hiperpolarizabilidades das moléculas $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Na}_2$ e $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$: comparação entre resultados baseados em teoria do funcional da densidade e coupled cluster.**

2. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador) Concorda com a liberação total do documento
[X] SIM [] NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante: a) consulta ao(à)(s) autor(a)(es)(as) e ao(à) orientador(a); b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo do TCCG. O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro.

Obs.: Este termo deve ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Antonio De Castro,**



Professor do Magistério Superior, em 28/08/2023, às 20:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Joao Victor De Brito Costa, Discente**, em 28/08/2023, às 20:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4000375** e o código CRC **E1B867F4**.

Referência: Processo nº 23070.025193/2023-88

SEI nº 4000375

JOÃO VICTOR DE BRITO COSTA

**Hiperpolarizabilidades das moléculas
Li-H₃C₄N₂ ··· Na₂ e Li-H₃C₄N₂ ··· Ca:
comparação entre resultados
baseados em teoria do funcional da
densidade e coupled cluster.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Co-
ordenação do Curso de Física do Instituto de Física
da Universidade Federal de Goiás, como requisito
para obtenção do título de Bacharel em Física.

Área de pesquisa: Física Atômica e Molecular

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antônio de Castro

Goiânia
2023

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

Costa, João Victor de Brito

Hiperpolarizabilidades das moléculas $\text{Li-H3C4N2} \cdot \cdot \cdot \text{Na2}$ e $\text{Li-H3C4N2} \cdot \cdot \cdot \text{Ca}$: comparação entre resultados baseados em teoria do funcional da densidade e coupled cluster. [manuscrito] / João Victor de Brito Costa. - 2023.

44 f.: il.

Orientador: Prof. Marcos Antônio de Castro.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Física, Goiânia, 2023.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras.

1. Electrões. 2. Hiperpolarizabilidades. 3. DFT. I. Castro, Marcos Antônio de, orient. II. Título.

CDU 539



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos vinte e dois dias do mês de agosto de 2023, a partir das 9h30min, no Laboratório de Mídias do IF/UFG, realizou-se a sessão pública de Defesa de Trabalho de Conclusão de Curso do estudante do curso de Física, Bacharelado, **João Victor de Brito Costa**, matrícula **201911233**, para apresentar sua monografia intitulada: **“Hiperpolarizabilidades das moléculas $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Na}_2$ e $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$: comparação entre resultados baseados em teoria do funcional da densidade e coupled cluster”**. A banca examinadora foi composta pelos professores **Marcos Antônio de Castro** (IF/UFG), **Tertius Lima da Fonseca** (IF/UFG) e **Francisco Aparecido Pinto Osório** (IF/UFG). A sessão pública de Defesa de TCC foi aberta pelo Presidente da Banca Examinadora, Professor **Marcos Antônio de Castro** (Orientador), que na sequência passou a palavra para o estudante apresentar sua monografia. Após a exposição, a Banca Examinadora realizou a arguição do estudante. Ao finalizar a arguição, a Banca reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da monografia. A Banca atribuiu ao estudante a nota **10,0**, este foi **APROVADO** na disciplina de TCC. Proclamados os resultados pelo Professor **Marcos Antônio de Castro** (Presidente), foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos membros da Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Antonio De Castro, Professor do Magistério Superior**, em 22/08/2023, às 10:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Francisco Aparecido Pinto Osorio, Professor do Magistério Superior**, em 22/08/2023, às 10:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tertius Lima Da Fonseca, Professor do Magistério Superior**, em 22/08/2023, às 10:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3960676** e o código CRC **7EB1AC1A**.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pela minha vida, e por permitir ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo da realização desse trabalho.

Aos meus familiares, que sempre me apoiaram ao longo de toda minha vida e me criaram de modo a estar onde estou hoje.

Aos amigos e colegas de curso, que sempre estiveram comigo ao longo de cada semestre e matéria, até em tempos de pandemia.

Aos professores do instituto, por todos os conselhos, pela ajuda e pela paciência a qual guiaram o meu aprendizado.

Ao Laboratório Multiusuário de Computação de Alto Desempenho da UFG (LaMCAD), por me fornecer os recursos para os cálculos ao longo do trabalho, e pela atenciosidade quando entramos em contato.

A todos aqueles que contribuíram, de alguma forma, para a realização deste trabalho.

RESUMO

"Electrides" e "alkalides" são materiais que apresentam elétrons difusos, e consequentemente aplicações em diversas áreas da física. Nesse trabalho apresentamos resultados de cálculos para primeiras e segundas hiperpolarizabilidades do sal de lítio "electride" ($\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Na}_2$) e do sal de lítio de piridazina dopado com cálcio ($\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$). Os cálculos tem como objetivo analisar se a teoria do funcional da densidade (DFT) retorna bons resultados, para isso comparamos ao método CCSD. Os resultados obtidos utilizando a DFT não são interessantes quando comparados ao CCSD. Portanto, a DFT aparenta ser insuficiente para cálculos de hiperpolarizabilidades de moléculas com elétrons difusos.

Palavras - chave: Electrides. DFT. Hiperpolarizabilidades.

ABSTRACT

Electrides and alkalides are materials with diffuse electrons, consequently presenting applications in several areas of physics. In this work, we present results in calculations of first and second hyperpolarizabilities of the lithium salt electride ($\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Na}_2$) and the calcium-doped lithium salt of pyridazine ($\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$). The calculations intend to analyze whether the density functional theory (DFT) returns good results, so we compared it to the CCSD method. The results obtained using DFT appear to be insufficient when it comes to calculate hyperpolarizabilities of molecules with diffuse electrons.

Keywords: Electrides. DFT. Hyperpolarizabilities.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Estrutura do (a) sal de lítio de piridazina dopado com sódio (Li-H ₃ C ₄ N ₂ ··· Na ₂) e do (b) sal de lítio de piridazina dopado com cálcio (Li-H ₃ C ₄ N ₂ ··· Ca). Código de cores: branco (hidrogênio), rosa (lítio), cinza (carbono), azul (nitrogênio), roxo (sódio), amarelo (cálcio).	24
Figura 2:	Primeira hiperpolarizabilidade $\beta(-\omega; \omega, 0, 0)$ da molécula Li-H ₃ C ₄ N ₂ ··· Na ₂	24
Figura 3:	Primeira hiperpolarizabilidade $\beta(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ da molécula Li-H ₃ C ₄ N ₂ ··· Na ₂	25
Figura 4:	Segunda hiperpolarizabilidade $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ da molécula Li-H ₃ C ₄ N ₂ ··· Na ₂	25
Figura 5:	Segunda hiperpolarizabilidade $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ da molécula Li-H ₃ C ₄ N ₂ ··· Na ₂	26
Figura 6:	Primeira hiperpolarizabilidade $\beta(-\omega; \omega, 0, 0)$ reotimizada da molécula Li-H ₃ C ₄ N ₂ ··· Na ₂	27
Figura 7:	Segunda hiperpolarizabilidade $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ reotimizada da molécula Li-H ₃ C ₄ N ₂ ··· Na ₂	28
Figura 8:	Primeira hiperpolarizabilidade $\beta(-\omega; \omega, 0, 0)$ da molécula Li-H ₃ C ₄ N ₂ ··· Ca	29
Figura 9:	Primeira hiperpolarizabilidade $\beta(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ da molécula Li-H ₃ C ₄ N ₂ ··· Ca.	29
Figura 10:	Segunda hiperpolarizabilidade $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ da molécula Li-H ₃ C ₄ N ₂ ··· Ca.	30
Figura 11:	Segunda hiperpolarizabilidade $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ da molécula Li-H ₃ C ₄ N ₂ ··· Ca.	30

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2: Hartree-Fock	5
2.1 Separação de Born-Oppenheimer	5
2.2 Determinante de Slater	6
2.3 Equação de Hartree-Fock	8
2.4 Hartree-Fock-Roothaan	10
2.5 Funções base	12
Capítulo 3: Teoria do funcional da densidade (DFT)	15
3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	15
3.2 Método de Kohn-Sham	17
3.3 Aproximações e funcionais	18
Capítulo 4: Resultados, Discussão e Conclusão	23
4.1 Resultados e Discussão	23
4.2 Conclusão	31

INTRODUÇÃO

Materiais são comumente considerados covalentes ou iônicos, a depender se os seus elétrons de valência são compartilhados (ligação covalente) ou transferidos (ligação iônica) entre os átomos que os constituem. "Electrides" são materiais nos quais os elétrons se desprendem de seus átomos originais, assim como no caso iônico, porém não são compartilhados inteiramente com outro átomo, como no caso covalente. Esses elétrons extras permanecem no material ocupando espaços entre os átomos, o que os leva a serem considerados ânions. Essa característica dos elétrons não estarem ligadas a um núcleo resultou em propriedades ópticas, químicas, elétricas e magnéticas incomuns, que são ideais em várias aplicações tecnológicas como supercondutores (HOSONO et al., 2015), emissores de elétrons (HUANG; DYE, 1990), ânodos de bateria (HU et al., 2018), lâmpadas (WATANABE et al., 2011), catalisadores (YE et al., 2017), entre outras. Para mais informações a cerca dos "electrides" e suas divisões (LIU et al., 2020).

Outros materiais que apresentam elétrons fracamente ligados são os "alkalides". Nesses materiais, átomos de metais alcalinos se transformam em ânions depois de receberem elétrons de um ligante. Esses elétrons permanece fracamente ligados por conta da fraca afinidade eletrônica dos átomos alcalinos.

Devido ao caráter difuso dos elétrons em excesso existindo nos "electrides" e "alkalides", geralmente esses materiais apresentam valores muito altos de hiperpolarizabilidades, que é uma característica desejada para aplicações na óptica não linear. Duas moléculas baseadas no sal de lítio de piridazina que apresentam primeiras hiperpolarizabilidades incomuns foram recentemente desenvolvidas (MA et al., 2008) (WANG et al., 2014). Ma e colaboradores (MA et al., 2008) realizaram cálculos acerca das primeiras hiperpolarizabilidades dessas moléculas e demonstraram que adicionar dois átomos de sódio ao sal de lítio origina um novo "electride" com primeira hiperpolarizabilidade muito alta (1.4×10^6 au). Wang e colaboradores (WANG et al., 2014) investigaram como a dopagem do sal de lítio de piridazina com um átomo de cálcio afeta suas propriedades ópticas, e chegaram à conclusão de que essa molécula também apresenta valores bem altos para a primeira hiperpolarizabilidade.

É reconhecido na literatura que em geral CCSD produz bons resultados em comparação com valores experimentais. Porém, esse método não pode ser utilizado em cálculos que envolvam moléculas muito grandes por conta do custo computacional. Portanto, o objetivo desse trabalho é avaliar os resultados fornecidos para as hiperpolarizabilidades utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT). Como os funcionais da DFT não possuem uma hierarquia, no sentido de ter um melhor que o outro em todos os casos, nesse trabalho nós comparamos resultados obtidos através de vários funcionais com resultados obtidos por meio do método CCSD. O objetivo é avaliar se tais funcionais fornecem bons resultados no cálculo de propriedades tão incomuns como as hiperpolarizabilidades desses tipos de materiais. Uma vez que o método CCSD foi utilizado apenas como referência de bons resultados, e como o foco principal era avaliar os resultados fornecidos pelos funcionais da densidade, para não estender muito o trabalho nós optamos por não entrar em detalhes matemáticos acerca do método CCSD.

Enquanto as primeiras hiperpolarizabilidades dos "electrides" e "alkalides" foram amplamente estudadas, existem menos estudos referentes às segundas hiperpolarizabilidades desses materiais. Nesse trabalho nós estudamos as moléculas sal de lítio de piridazina dopado com sódio ($\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdot \dots \text{Na}_2$) e sal de lítio de piridazina dopado com cálcio ($\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdot \dots \text{Ca}$), onde sua estrutura está representada na Figura 1 do Capítulo 4. A escolha das moléculas se deve ao fato delas possuírem características "electrides" e já terem sido estudadas pelo orientador do trabalho e colaboradores (MARQUES et al., 2016) (SILVEIRA et al., 2015).

Para definir as hiperpolarizabilidades, escreve-se a energia de interação de uma distribuição de cargas $\rho(\mathbf{r})$ com um campo elétrico aplicado como uma expansão em séries de Taylor do campo elétrico. Nessa expansão, define-se o momento de dipolo e as polarizabilidades escrevendo (MCLEAN; YOSHIMINE, 1967)

$$U = - \sum_i \mu_i F_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} F_i F_j F_k + \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l + \dots, \quad (1.1)$$

onde μ_i é o momento de dipolo permanente e, α_{ij} é a polarizabilidade e β_{ijk} e γ_{ijkl} são a primeira e a segunda hiperpolarizabilidade, respectivamente. F_i , F_j , F_k e F_l são as componentes do campo elétrico.

O momento de dipolo total é dado por

$$\mu_i^{(T)} = - \frac{\partial U}{\partial F_i}. \quad (1.2)$$

Substituindo a Eq.(1.1) na Eq.(1.2), obtêm-se uma expansão para a componente do momento de dipolo total $\mu_i^{(T)}$ em termos do momento de dipolo permanente, polarizabilidade

e hiperpolarizabilidades:

$$\mu_i^{(T)} = \mu_i + \sum_j \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots \quad (1.3)$$

A Eq.(1.3) trata os casos estáticos, para tratar os casos dinâmicos, é necessário um campo elétrico externo que possua uma dependência temporal. Se considerarmos campos do tipo

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_0 + \mathbf{F}_\omega \cos(\omega t), \quad (1.4)$$

o momento de dipolo total é dado por (RICE et al., 1990):

$$\begin{aligned} \mu_i^{(T)} = \mu_i &+ \sum_j \alpha_{ij}(0;0) F_{0j} + \sum_j \alpha_{ij}(-\omega;\omega) F_{\omega j} \cos(\omega t) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{jk} \beta_{ijk}(0;0,0) F_{0j} F_{0k} + \frac{1}{4} \sum_{jk} \beta_{ijk}(0;\omega,-\omega) F_{\omega j} F_{\omega k} \\ &+ \sum_{jk} \beta_{ijk}(-\omega;0,\omega) F_{0j} F_{\omega k} \cos(\omega t) \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{jk} \beta_{ijk}(-2\omega;\omega,\omega) F_{\omega j} F_{\omega k} \cos(2\omega t) + \dots, \end{aligned} \quad (1.5)$$

onde ω é a frequência do campo. Os coeficientes $\alpha(0;0)$ e $\beta(0;0,0)$ correspondem à polarizabilidade e à primeira hiperpolarizabilidade estáticas, respectivamente. Para as propriedades dinâmicas, temos $\alpha(-\omega;\omega)$ e $\beta(-\omega;\omega_1,\omega_2)$, onde a frequência com o sinal $-$ implica na frequência do campo de saída e as outras se referem às frequências dos campos de entrada. As primeiras hiperpolarizabilidades aqui estudados podem ser relacionadas aos seguintes fenômenos ópticos não-lineares (PRASAD; WILLIAMS et al., 1991): $\beta(-\omega;\omega,0,0)$ está relacionada com o efeito eletro-óptico Pockels (dc-P); $\beta(-2\omega;\omega,\omega,0)$ está relacionada à geração de segundo harmônico (SHG).

É possível expandir a Eq.(1.6) incluindo termos associados à segunda hiperpolarizabilidade dinâmica $\gamma(-\omega;\omega_1,\omega_2,\omega_3)$. As segundas hiperpolarizabilidades estudadas nesse trabalho se relacionam com os seguintes fenômenos ópticos não-lineares (PRASAD; WILLIAMS et al., 1991): $\gamma(-\omega;\omega,0,0)$ se relaciona ao efeito dc-Kerr (dc-K); e $\gamma(-2\omega;\omega,\omega,0)$ se relaciona à geração de segundo harmônico dc (dc-SHG).

Pode-se representar essas propriedades elétricas em termos de suas quantidades mensuráveis, que são médias isotrópicas de suas componentes tensoriais (BISHOP, 1994). Para a primeira hiperpolarizabilidade define-se:

$$\bar{\beta} = \sum_i \frac{\mu_i \beta_i}{|\boldsymbol{\mu}|}, \quad (1.6)$$

onde $\boldsymbol{\mu}$ é o vetor momento de dipolo e

$$\beta_i = \frac{1}{5} \sum_j (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}). \quad (1.7)$$

Para a segunda hiperpolarizabilidade, tem-se

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{15} \sum_{ij} (\gamma_{iij} + \gamma_{ijj} + \gamma_{iji}) \quad (1.8)$$

para dc-SHG e

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{10} \sum_{ij} (3\gamma_{ijj} - \gamma_{ijji}) \quad (1.9)$$

para dc-K.

HARTREE-FOCK

Quando tratamos de métodos computacionais para estudar átomos e moléculas, o método de Hartree-Fock é um dos mais populares e provavelmente o primeiro a ser estudado por conta de ser um ponto de partida para aproximações mais recentes, mais complicadas e mais sofisticadas, como teoria de perturbação, *coupled cluster*, e teoria do funcional da densidade (DFT). De forma resumida, esse método é a aproximação mais simples entre as metodologias baseadas em função de onda, no qual nós aproximamos a função exata do problema por um determinante de Slater.

2.1 Separação de Born-Oppenheimer

Quando pensamos em "resolver" um átomo ou molécula, nosso objetivo é encontrar a função de onda que nos fornece o comportamento do(s) núcleo(s) e dos elétrons. Por exemplo, se supormos que se trata de uma molécula (ou átomo) isolada, nosso problema consiste em resolver a equação de Schrödinger independente do tempo, ou seja, queremos resolver a equação de autovalores

$$H\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

onde H é o operador Hamiltoniano e Ψ é a função de onda para um sistema molecular constituído de n elétrons e N núcleos. Em geral, o Hamiltoniano é escrito como

$$\begin{aligned} H = & -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \\ & - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde m é a massa do elétron e M_A e Z_A são, respectivamente, a massa e o número atômico do núcleo A ; por sua vez, r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j , r_{AB} é a distância entre

os núcleos A e B e r_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A . Identificando o que cada termo em si representa, o primeiro termo consiste na energia cinética dos elétrons, enquanto o segundo termo representa a energia cinética dos núcleos. Já os últimos três termos representam, respectivamente, as energias potenciais eletrostáticas elétron-elétron, núcleo-núcleo e elétron-núcleo.

Como os sistemas a serem resolvidos se tratam de moléculas com vários núcleos e vários elétrons, a solução exata dessa equação é quase sempre inviável, onde na verdade o único sistema que conseguimos resolver de maneira exata é o átomo de hidrogênio. Sendo assim, necessitamos de aproximações para conseguir resolver essa equação.

A primeira das aproximações que utilizaremos é a *Separação de Born-Oppenheimer* (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Sem entrar em detalhes matemáticos para realizar sua prova, essa aproximação nos diz que podemos separar o movimento dos núcleos e elétrons, baseada no fato das massas dos núcleos serem muito maiores que a massa do elétron (prótons e nêutrons têm massa aproximadamente 1840 vezes maior que a massa do elétron). Sendo assim, os núcleos se movem muito mais lentamente que os elétrons, de modo que, num primeiro momento, podemos considerá-los em repouso, supondo que sabemos de antemão onde está cada núcleo, e desprezar suas energias cinéticas. Dessa maneira, nós podemos reescrever a equação de Schrödinger de modo que envolva somente os movimentos dos elétrons, dada por

$$H_{\text{elet}}\Phi_{\text{elet}} = E_{\text{elet}}\Phi_{\text{elet}}, \quad (2.3)$$

onde

$$H_{\text{elet}} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.4)$$

é chamado Hamiltoniano eletrônico, Φ_{elet} é uma função de onda que depende somente das coordenadas dos elétrons e E_{elet} é a energia eletrônica do sistema.

Vale ressaltar que essa aproximação não despreza por completo o movimento dos núcleos, pois ela permite escrever outra equação para o movimento nuclear, de onde conseguimos equações que descrevem os movimentos de rotação e vibração da molécula (ATKINS; FRIEDMAN, 2011).

2.2 Determinante de Slater

Depois de feita a separação dos movimentos dos elétrons e dos núcleos, nós temos a equação que queremos resolver. Porém, vale observar que não há nenhum termo na equação relacionado ao spin eletrônico, e sabemos que ao se tratar de átomos e moléculas o spin eletrônico tem um papel muito importante.

Tendo isso em mente, sabemos que a nossa função de onda deve obedecer o *Princípio de Antissimetria*, que diz que a função de onda que descreve um sistema de muitos elétrons deve ser antissimétrica ante uma troca das coordenadas de dois desses elétrons. Então chegamos na essência do *método de Hartree-Fock*, que é a suposição de que a função de onda responsável por descrever o sistema atômico ou molecular é um determinante do tipo

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_n) & \chi_2(\mathbf{x}_n) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix}, \quad (2.5)$$

chamado *determinante de Slater*, onde os χ 's são funções das coordenadas espaciais e de spin de um único elétron, chamadas *spin-orbitais moleculares*. As coordenadas \mathbf{x}_a representam as coordenadas espaciais e de spin do elétron a e o fator $1/\sqrt{n!}$ é uma constante de normalização. Vale ressaltar que as partes espaciais e de spin podem ser separadas.

Podemos observar que trocar as coordenadas de dois elétrons consiste em trocar duas linhas do determinante e, de acordo com propriedades conhecidas de determinantes, isso implica em trocar o sinal do determinante, o que implica em trocar o sinal da função de onda. Portanto a função de onda escrita dessa maneira é antissimétrica ante a troca das coordenadas de dois elétrons. Não só isso, mas se tivermos dois spin-orbitais moleculares iguais, isso implica em duas colunas do determinante iguais, o que torna o determinante nulo. Isso está de acordo com o Princípio de Exclusão de Pauli que afirma que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico.

Uma aplicação interessante que podemos fazer tendo a nossa função de onda escrita dessa forma é calcular o valor esperado da energia. Para isso, podemos reescrevê-la como

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{i=1}^{n!} (-1)^{p_i} \mathcal{P}_i \{ \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \chi_3(\mathbf{x}_3) \dots \}, \quad (2.6)$$

onde \mathcal{P}_i é o operador permutação que gera a i -ésima permutação dos índices \mathbf{x} e p_i é o número de trocas necessárias para que a i -ésima permutação volte à forma original $1, 2, 3, \dots, n$.

Além disso, observamos que o Hamiltoniano eletrônico, Eq. (2.4), pode ser separado em duas partes, onde os dois primeiros termos envolvem apenas um elétron, e o terceiro termo envolve dois elétrons. Tendo isso em mãos, mais a suposição de que nossos spins-orbitais moleculares são ortonormais, com um pouco de cálculo diferencial e

integral e noções de mecânica quântica nós obtemos

$$\begin{aligned}
 E &= \langle \Phi | H | \Phi \rangle \\
 &= \langle \Phi | O_1 | \Phi \rangle + \langle \Phi | O_2 | \Phi \rangle \\
 &= \sum_{a=1}^n \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \{ \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle \},
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

onde O_1 seria o operador do Hamiltoniano eletrônico que envolve somente um elétron, e O_2 o operador que envolve dois elétrons. Com o intuito de simplificar a expressão, adota-se uma notação muito utilizada na física atômica e molecular, de modo que o primeiro termo é definido por

$$\langle a | h | a \rangle = \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle = \int \chi_a^*(\mathbf{x}_1) h(1) \chi_a(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \tag{2.8}$$

onde

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{1}{r_{iA}}. \tag{2.9}$$

O segundo e o terceiro termos são dados

$$\langle ab | cd \rangle = \langle \chi_a \chi_b | \chi_c \chi_d \rangle = \int \int \chi_a^*(\mathbf{x}_1) \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(\mathbf{x}_1) \chi_d(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \tag{2.10}$$

2.3 Equação de Hartree-Fock

O *teorema variacional* nos diz que, dada uma função de onda normalizada, Φ , que satisfaça as condições de contorno apropriadas do problema de interesse, o valor esperado da energia é um limite superior para a energia exata do estado fundamental, isto é,

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle \geq E_{\text{exata}}, \tag{2.11}$$

onde a igualdade é atingida apenas no caso em que Φ é a solução exata do problema. Fazendo uso desse teorema e da suposição de que nossa função de onda seja um determinante de Slater, podemos dizer que a melhor função de onda é aquela que conduz a um mínimo o valor esperado da energia, que neste contexto, é um funcional dos spins-orbitais moleculares. Portanto, ao minimizar a Eq.(2.7), sujeita ao vínculo de que os spins-orbitais permaneçam ortonormais, obtem-se a equação de Hartree-Fock. Quando queremos resolver problemas desse tipo costuma-se utilizar a técnica de *multiplicadores indeterminados de Lagrange* (GOLDSTEIN; POOLE; SAFKO, 2002), que consiste em

minimizar o funcional

$$L[\chi] = \sum_{a=1}^n \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \{ \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \} - \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \epsilon_{ba} \{ \langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} \}, \quad (2.12)$$

onde os coeficientes ϵ_{ab} são os coeficientes de Lagrange. A única diferença entre minimizar E ou L é que em L o vínculo de que os spin-orbitais sejam ortonormais se faz presente.

Faz-se a imposição de que L seja real, e como E é real, o último termo da Eq.(2.12) também deve ser, a partir daí é possível mostrar que $\epsilon_{ab}^* = \epsilon_{ba}$. Dessa forma, os multiplicadores de Lagrange devem se constituir nos elementos de uma *matriz hermitiana*. Supondo que cada spin-orbital sofra uma pequena variação $\delta\chi$, então L também sofrerá uma variação. Utilizando propriedades da mecânica quântica é possível escrever (SZABO; OSTLUND, 2012)

$$\delta L = \sum_{a=1}^n \int \delta\chi_a^*(\mathbf{x}_1) \left\{ h(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) + \sum_{b=1}^n [\mathcal{J}_b(\mathbf{x}_1) - \mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1)]\chi_a(\mathbf{x}_1) - \sum_{b=1}^n \epsilon_{ba}\chi_b(\mathbf{x}_1) \right\} + \text{complexo conjugado}. \quad (2.13)$$

onde

$$\mathcal{J}_b(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \left[\int \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right] \chi_a(\mathbf{x}_1) \quad (2.14)$$

$$\mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \left[\int \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right] \chi_b(\mathbf{x}_1). \quad (2.15)$$

\mathcal{J}_b é definido como operador de Coulomb, e \mathcal{K}_b é definido como operador de troca. Para que L seja mínimo, devemos ter $\delta L = 0$, o que é equivalente a fazer

$$\left\{ h(\mathbf{x}_1) + \sum_{b=1}^n [\mathcal{J}_b(\mathbf{x}_1) - \mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1)] \right\} \chi_a(\mathbf{x}_1) = \sum_{b=1}^n \epsilon_{ba}\chi_b(\mathbf{x}_1). \quad (2.16)$$

A quantidade entre colchetes

$$f(\mathbf{x}_1) = h(\mathbf{x}_1) + \sum_{b=1}^n \mathcal{J}_b(\mathbf{x}_1) - \mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1), \quad (2.17)$$

é chamada *operador de Fock*, e em termos desse operador nós podemos escrever

$$f(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \sum_{b=1}^n \epsilon_{ba}\chi_b(\mathbf{x}_1). \quad (2.18)$$

Ainda faz-se necessário transformar essa equação em uma equação de autovalor canônica, e para isso utiliza-se o conceito de *transformação unitária*. Utilizando álgebra

linear e mecânica quântica, pode-se mostrar que a soma dos operadores de Coulomb e a soma dos operadores de troca permanecem invariante sob transformação unitária. Consequentemente o operador de fock também será invariante sob transformação unitária. Por sua vez, também consegue-se obter as propriedades dos multiplicadores de Lagrange sob transformação unitária, de modo que podemos reescrever a Eq. (2.18) como

$$f(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \epsilon_a\chi_a(\mathbf{x}_1), \quad (2.19)$$

que é chamada *Equação de Hartree-Fock* e os spin-orbitais obtidos como soluções dessa equação são chamados *spin-orbitais canônicos*.

Analisando esta equação, observa-se que o operador de Fock $f(\mathbf{x}_1)$ depende das soluções da equação, os orbitais moleculares. Não só isso, mas nota-se também que existe uma equação para cada orbital, sendo que a equação para o orbital a depende de todos os outros orbitais, através de $f(\mathbf{x}_1)$. Por isso, diz-se que o método de Hartree-Fock é um método *autoconsistente* que deve ser resolvido de forma acoplada e iterativa. Ou seja, os χ 's que são soluções da equação de Hartree-Fock devem ser *consistentes* (os mesmos) com os χ 's a partir dos quais se obteve o operador $f(\mathbf{x}_1)$.

Sem entrar muito em detalhes, é possível integrar as equações de Hartree-Fock em relação aos spins para obter equações que dependem apenas da parte espacial dos spin-orbitais. Escrevendo os spin-orbitais como a multiplicação de uma parte espacial e uma parte de spin, e simplificando utilizando uma álgebra de spins, pode-se obter a equação

$$f(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_1) = \epsilon_p\phi_p(\mathbf{r}_1), \quad (2.20)$$

que é chamada equação de *Hartree-Fock espacial para camadas fechadas*, onde $f(\mathbf{r}_1)$ é definido como *operador de Fock de camadas fechadas*, definido por

$$f(\mathbf{r}_1) = \int \alpha^*(\omega_1)f(\mathbf{x}_1)\alpha(\omega_1)d\omega_1. \quad (2.21)$$

Na Eq.(2.20), $\phi_p(\mathbf{r}_1)$ corresponde à parte espacial dos spin-orbitais. A aproximação de camadas fechadas sugere que estamos trabalhando com uma molécula que possui um número par de elétrons e cada orbital molecular está ocupado por dois elétrons de spins distintos. Porém, o mesmo cálculo pode ser realizado para camadas abertas, apenas com algumas modificações.

2.4 Hartree-Fock-Roothaan

A maneira mais eficiente de resolver a equação de Hartree-Fock, proposta por Slater e formalizada por Roothaan (ROOTHAAN, 1951), consiste em expandir os orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções bases conhecidas $\{g_\nu(\mathbf{r})\}$, de modo

que podemos escrever

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu p} g_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (2.22)$$

onde k é o número de funções base do conjunto. Dessa maneira, nós trocamos o problema de determinar os orbitais moleculares $\phi_p(\mathbf{r})$ por determinar os coeficientes $C_{\nu p}$.

Partindo da equação de Hartree-Fock e escrevendo os orbitais moleculares nessa forma expandida, obtêm-se a relação

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon, \quad (2.23)$$

onde ϵ é uma matriz diagonal que contém as energias orbitais, \mathbf{S} é a *matriz de superposição* e \mathbf{F} é a *matriz de Fock*, onde ambas as matrizes são definidas pelos elementos dados por

$$S_{\mu\nu} = \int g_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) g_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (2.24)$$

$$F_{\mu\nu} = \int g_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) g_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1. \quad (2.25)$$

A Eq.(2.23) é conhecida como *Equação de Hartree-Fock-Roothaan*.

Partindo dessa equação e utilizando uma série de relações matriciais e integrais, pode-se obter uma relação para a energia eletrônica dada por

$$E = \frac{1}{2} \text{tra} [\mathbf{P} (\mathbf{H} + \mathbf{F})], \quad (2.26)$$

onde \mathbf{H} é a *Matriz Hamiltoniana de Carçoço*, e \mathbf{P} é a *Matriz Densidade*. Essas matrizes são definidas através de seus elementos dados pelas seguintes relações

$$H_{\mu\nu} = \int g_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) g_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (2.27)$$

$$P_{\sigma\lambda} = 2 \sum_{q=1}^{n/2} C_{\sigma q} C_{\lambda q}^*. \quad (2.28)$$

A Eq.(2.23) deve ser resolvida de modo a obter-se a matriz dos coeficientes, porém a matriz de Fock \mathbf{F} depende dos próprios coeficientes da matriz \mathbf{C} , de modo que essa equação é resolvida de forma iterativa. O método tem início ao se estabelecer valores iniciais para os coeficientes $C_{\nu p}$. A partir daí calcula-se a matriz de Fock, a matriz densidade, a energia e uma nova matriz \mathbf{C} . Os cálculos seguem se repetindo até que um parâmetro de convergência estabelecido seja alcançado, parâmetro esse geralmente baseado na própria energia ou na matriz densidade.

2.5 Funções base

A grande maioria dos métodos presentes na química quântica começa com uma escolha apropriada de um conjunto de funções base, que consiste em expandir uma função desconhecida, o orbital molecular, em um conjunto de funções conhecidas. A princípio se trata de uma aproximação, já que um conjunto completo de funções base só seria possível se ele fosse formado por infinitas funções. Na hora de ser feita a escolha do conjunto de funções base, deve-se levar em consideração os tipos de funções adotadas, e o tamanho do conjunto, já que um conjunto pequeno pode fornecer resultados imprecisos. Porém, o custo computacional cresce consideravelmente rápido conforme aumenta-se o tamanho do conjunto de funções base, de modo que deve-se recorrer às funções que sejam suficientes para o trabalho desejado, sem exagerar no tamanho.

Em princípio existem dois tipos de funções base mais utilizadas: funções do tipo Slater (STF) e funções do tipo Gaussianas (GTF). Funções do tipo Slater tem a forma

$$\xi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-l}e^{-\zeta r}, \quad (2.29)$$

onde N é uma constante de normalização e $Y_{l,m}$ são os harmônicos esféricos. Funções desse tipo são muito boas para imitar os orbitais do átomo de hidrogênio, e a dependência exponencial assegura uma convergência rápida conforme se aumenta o número de funções. Porém, as integrais de dois elétrons são bem mais difíceis de serem resolvidas analiticamente.

Funções Gaussianas podem ser escritos, na forma cartesiana, como

$$\xi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2}, \quad (2.30)$$

onde a soma de l_x , l_y e l_z determinam o tipo de função: caso $l_x + l_y + l_z = 0$, tem-se uma função do tipo s ; caso $l_x + l_y + l_z = 1$, tem-se uma função do tipo p ; e caso $l_x + l_y + l_z = 2$, tem-se uma função do tipo d ; e assim sucessivamente. A dependência de r^2 na exponencial torna as GTFs inferiores às STFs em dois aspectos: GTFs têm problemas ao representar o comportamento correto dos orbitais próximo ao núcleo, e elas também decaem mais rápido, o que torna a representação longe do núcleo também inferior. Dessa forma, ao fazer combinações de STFs e GTFs na tentativa de se montar um conjunto completo, faz-se necessário combinar mais GTFs para se obter um bom resultado. Porém, esse aumento é compensado uma vez que resolver as integrais necessárias se torna bem mais fácil utilizando funções Gaussianas. Portanto, em termos de eficiência computacional, é preferível utilizar as GTFs.

Pode-se combinar um conjunto de funções base denominadas primitivas (PGTFs) em um conjunto menor formando uma combinação linear entre elas, e o resultado seriam GTFs contraídas (CGTFs). O que permite utilizar um número maior de PGTFs para

formar certos orbitais conforme a necessidade do cálculo. Existem dois tipos diferentes de contração: segmentada e geral. Na contração segmentada, um conjunto de PGTFs é fracionado em conjuntos menores que vão formar CGTFs ao se definir os coeficientes. Por exemplo, pode-se contrair um conjunto de 10 PGTFs em um conjunto composto de 3 funções contraídas ao tomar as 6 internas para formar uma CGTF, as próximas 3 para formar a segunda CGTF e a restante forma a última CGTF. Podendo ser representada por

$$\begin{aligned}\xi_1(CGTF) &= \sum_{i=1}^6 a_i \xi_i(PGTF) \\ \xi_2(CGTF) &= \sum_{i=7}^9 a_i \xi_i(PGTF) \\ \xi_3(CGTF) &= \xi_{10}(PGTF).\end{aligned}\tag{2.31}$$

Na contração geral, todas as primitivas constituem cada uma das contraídas, porém com coeficientes de contração diferentes

$$\begin{aligned}\xi_1(CGTF) &= \sum_{i=1}^{10} a_i \xi_i(PGTF) \\ \xi_2(CGTF) &= \sum_{i=1}^{10} b_i \xi_i(PGTF) \\ \xi_3(CGTF) &= \sum_{i=1}^{10} c_i \xi_i(PGTF).\end{aligned}\tag{2.32}$$

Em se tratando do número de funções a serem utilizadas, o menor número de funções possível se trata de um conjunto mínimo, que emprega apenas o número de funções suficientes para descrever os orbitais de cada átomo. Para o hidrogênio e o hélio, por exemplo, um conjunto mínimo consistiria de apenas uma função s . Para átomos da primeira linha da tabela periódica, teria-se duas funções do tipo s ($1s$ e $2s$) e um conjunto de funções p ($2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$). A próxima melhoria no número de funções consiste em dobrar o número de funções, produzindo um conjunto do tipo "Double Zeta" (DZ). Para o hidrogênio e hélio, por exemplo, um conjunto DZ teria duas funções s ($1s$ e $1s'$). Para os átomos da primeira linha teriam-se quatro funções do tipo s ($1s$, $1s'$, $2s$ e $2s'$) e dois conjuntos de funções do tipo p ($2p$ e $2p'$). Pode-se ir além disso e triplicar (TZ), quadruplicar (QZ) ou quintuplicar (5Z ou PZ) o número de funções. Muitas vezes não é interessante aumentar o número de funções base dos orbitais próximos ao núcleo, sendo de interesse aumentar apenas para os orbitais de valência. Conjuntos de valência dividida são aqueles que aumentam o número de funções base apenas dos orbitais de valência. Portanto, um conjunto VDZ ("valence double zeta") dobraria o número de funções apenas dos orbitais de valência. Para o átomo de carbono, por exemplo, teria-se três funções tipo

s ($1s$, $2s$ e $2s'$) e dois conjuntos do tipo p ($2p$ e $2p'$). Um conjunto VTZ triplicaria essas funções, de modo que o carbono seria descrito com 4 funções tipo s e 3 conjuntos do tipo p .

Existem vários conjuntos de bases diferentes na literatura, e a escolha do conjunto apropriado varia de problema para problema e varia também a depender do método de cálculo a ser utilizado. Muitas das vezes escolher um conjunto muito grande não é a melhor das escolhas, já que isso pode aumentar consideravelmente o custo computacional e não retornar resultados muito melhores.

Dentre os conjuntos de base presentes na literatura, os conjuntos utilizado nesse trabalho foram desenvolvidos por Dunning e colaboradores (WILSON; van Mourik; DUNNING, 1996). Os conjuntos de funções base "correlatio consistent" (cc) foram desenvolvidos de modo a incorporar a energia de correlação dos elétrons de valência. Dentre eles, os utilizados nesse trabalho foram o conjunto aug-cc-pVDZ, e o conjunto cc-pVTZ apenas para o átomo de cálcio. O conjunto cc-pVDZ é lido "*correlation consistent polarized Valence Double Zeta*", onde o VDZ indica um conjunto que dobra o número de funções dos orbitais de valência. O acrônimo p indica polarização, que consiste em adicionar funções de momento angular maior para descrever cada átomo (adicionar funções do tipo p para os átomos de hidrogênio, ou funções do tipo d para átomos da primeira linha da tabela periódica). Dessa maneira, um conjunto cc-pVDZ para o átomo de carbono, por exemplo, teria 3 funções do tipo s ($1s$, $2s$ e $2s'$), dois conjuntos de funções do tipo p ($2p$ e $2p'$) e um conjunto do tipo d adicionado por conta da polarização.

O prefixo aug- ("*augmented*") adiciona um conjunto de funções a mais com expoentes menores para cada momento angular. Retornando no exemplo do carbono, o conjunto aug-cc-pVDZ tem 3 funções do tipo s ($1s$, $2s$ e $2s'$), dois conjuntos de funções do tipo p ($2p$ e $2p'$) e um conjunto do tipo d , mais uma função s , um conjunto de funções p e um conjunto de funções d difusas, com expoentes menores. O conjunto aug-cc-pVDZ foi utilizado para todos os átomos deste trabalho, exceto para o átomo de cálcio.

Referente ao átomo de cálcio, ainda não foi desenvolvido um conjunto aug-cc-pVDZ para ele, de modo que utilizamos o conjunto cc-pVTZ. Esse conjunto triplica as funções dos orbitais de valência e adiciona um conjunto de funções f por conta da polarização. Sendo assim, o átomo de cálcio fica com 6 funções do tipo s ($1s$, $2s$, $3s$, $4s$, $4s'$ e $4s''$), 5 conjuntos do tipo p ($2p$, $3p$, $4p$, $4p'$ e $4p''$), 3 conjuntos do tipo d ($3d$, $3d'$ e $3d''$) e um conjunto f ($4f$).

TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

Tendo estudado a teoria de Hartree-Fock no capítulo anterior, observa-se que a função de onda eletrônica de um sistema com n -elétrons depende de $3n$ coordenadas espaciais e n coordenadas de spin. De certo modo, a função de onda eletrônica de uma molécula com muitos elétrons possui uma dependência de muitas variáveis e carrega mais informação do que é necessário. Isso motivou a busca por funções que dependem de menos variáveis e que, da mesma maneira da função de onda, podem ser utilizadas para calcular a energia e outras propriedades de um sistema.

A teoria do funcional da densidade tem início com a teoria de Thomas-Fermi, que trata-se de um método aproximado para se encontrar a estrutura eletrônica de átomos utilizando apenas a densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho(\mathbf{r})$ (FERMI, 1928). Mais tarde, em 1964, surgem os teoremas de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) e o método de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965) que dão suporte à versão mais utilizada da teoria atualmente.

3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn provaram que para moléculas com estado fundamental não degenerado, sua energia, sua função de onda e todas as propriedades eletrônicas podem ser unicamente determinadas a partir da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$, que se trata de uma função dependente de apenas 3 variáveis (HOHENBERG; KOHN, 1964). Dessa maneira, diz-se que a energia eletrônica do estado fundamental E_0 é um funcional de ρ_0 , o que origina o nome **teoria do funcional da densidade** (DFT). DFT consiste na tentativa de se calcular a energia E_0 e outras propriedades moleculares a partir da densidade ρ_0 .

Dentro da DFT ainda trabalha-se com um Hamiltoniano eletrônico, que pode ser escrito, em unidades atômicas, como

$$H_{ele} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (3.1)$$

onde

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (3.2)$$

representa o potencial de atração entre o elétron i e os núcleos, e é usualmente chamado de **potencial externo**, já que ele é produzido por cargas externas ao sistema dos elétrons. O primeiro teorema de Hohenberg-Khon estabelece que a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema determina univocamente, a menos de uma constante aditiva, o potencial externo. Além disso, ρ_0 também determina o número de elétrons do sistema, conseqüentemente o Hamiltoniano e, portanto, as energias e funções de onda de todos estados eletrônicos. Para não tornar o texto tedioso, a prova do teorema não será apresentada nesse trabalho, porém ela pode ser encontrada em (LEVINE; BUSCH; SHULL, 2009).

Partindo do Hamiltoniano eletrônico, pode-se tirar a média para o estado fundamental, de modo que podemos escrever

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0], \quad (3.3)$$

onde apenas escreve-se a energia como a média da energia cinética e das energias potenciais. Vale notar que cada uma dessas médias é um funcional de ρ_0 . Como o potencial de atração elétron-núcleo depende apenas de coordenadas espaciais de um elétron, e como os elétrons são indistinguíveis, sua média pode ser escrita por (LEVINE; BUSCH; SHULL, 2009)

$$\bar{V}_{Ne} = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.4)$$

Podemos substituir essa relação na Eq.(3.3), porém ela ainda não providencia uma maneira prática de se calcular E_0 , pois não conhecemos a média da energia cinética nem do potencial elétron-elétron.

Para resolver esse problema, precisamos do segundo teorema e do método de Kohn-Sham. O segundo teorema de Hohenberg-Khon (HOHENBERG; KOHN, 1964) estabelece que, para toda função densidade $\rho_{tr}(\mathbf{r})$ que satisfaça

$$\int \rho_{tr}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n \quad (3.5)$$

e

$$\rho_{tr}(\mathbf{r}) \geq 0 \quad (3.6)$$

para todo \mathbf{r} , $E_0 \leq E_v[\rho_{tr}]$, onde E_v é o funcional de energia presente na Eq.(3.3), associado ao potencial $v(\mathbf{r})$. Em outras palavras, a densidade eletrônica exata do estado fundamental minimiza o funcional de energia $E_v[\rho_{tr}]$ (assim como a função de onda exata do estado fundamental minimiza a energia no teorema variacional da mecânica quântica).

3.2 Método de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg e Kohn nos dizem ser possível, em princípio, calcular as propriedades de uma molécula a partir de ρ_0 sem ser necessário calcular a função de onda da molécula. Porém, eles não dizem como calcular E_0 a partir de ρ_0 e nem como encontrar ρ_0 sem antes encontrar a função de onda. Sendo assim, um ano após a publicação dos teoremas, Kohn e Sham desenvolveram um método de se encontrar ρ_0 e de se calcular E_0 a partir de ρ_0 (KOHN; SHAM, 1965).

A princípio eles consideraram um sistema fictício que consiste em n elétrons não interagentes, todos sob a ação do mesmo potencial externo $v_s(\mathbf{r}_i)$ (onde o subscrito s denota o sistema de elétrons não interagentes); $v_s(\mathbf{r}_i)$ é tal que a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_s(\mathbf{r})$ do sistema fictício é exatamente igual à densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$ da molécula de interesse: $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$.

Em sequência, Kohn e Sham modificaram os termos da média da energia cinética e do potencial elétron-elétron da Eq.(3.3). Seja $\Delta\bar{T}$ definido por

$$\Delta\bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho], \quad (3.7)$$

onde omite-se o subscrito zero em ρ por conveniência, e $\bar{T}[\rho]$ é a energia cinética média do estado fundamental da molécula, que desconhecemos. O termo $\bar{T}_s[\rho]$ é a energia cinética média do sistema de elétrons não interagentes com $\rho_s = \rho$, dado pela equação

$$\bar{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^n \int (\phi_i^{KS}(\mathbf{r}))^* \nabla_i^2 \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.8)$$

Da mesma maneira, seja

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (3.9)$$

onde r_{12} é a distância entre os pontos r_1 e r_2 . O segunda termo é a expressão clássica (em unidades atômicas) para a repulsão eletrostática caso os elétrons estivessem espalhados em uma distribuição contínua de cargas com densidade ρ . Dessa forma, $\Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$ consiste na diferença entre o potencial de repulsão elétron-elétron da molécula e do sistema fictício.

Com as definições (3.7) e (3.9), a Eq.(3.3) se torna

$$E_v[\rho_0] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (3.10)$$

onde os funcionais $\Delta\bar{T}$ e $\Delta\bar{V}_{ee}$ ainda são desconhecidos. Pode-se definir o funcional **energia de troca e correlação** $E_{xc}[\rho]$ por

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho]. \quad (3.11)$$

Observando a Eq.(3.10), os três primeiros termos são fáceis de se calcular a partir de ρ e incluem a maioria da contribuição para a energia do estado fundamental da molécula. Porém, não se sabe precisamente a expressão de E_{xc} . Vale mencionar que E_{xc} deve incluir uma correção de auto-interação, uma vez que a integral da Eq.(3.9) envolve, inevitavelmente, interação de cada elétron com ele mesmo.

Além de expressar E_0 em termos de ρ , Kohn e Sham mostraram como obter a densidade eletrônica do estado fundamental. Eles supõem que a solução do Hamiltoniano do sistema fictício de elétrons não interagentes sejam os orbitais de Kohn-Sham (KS) $\chi_i^{KS} = \phi_i^{KS}\sigma_i$. Sabe-se da mecânica quântica a forma da densidade do sistema fictício uma vez que suas soluções são os orbitais de KS. E como o sistema fictício foi definido de modo que sua densidade seja igual à densidade da molécula, tem-se

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n \int (\phi_i^{KS})^* \phi_i^{KS} d\mathbf{r}, \quad (3.12)$$

onde ϕ_i^{KS} consiste na parte espacial dos spin-orbitais de KS.

Portanto, o problema da DFT consiste em encontrar uma boa aproximação para a energia de troca e correlação E_{xc} , já que não se sabe exatamente a expressão que a fornece. Sendo assim, várias aproximações para E_{xc} são utilizadas em DFT. Para se avaliar a precisão de dada aproximação seus resultados são comparados à resultados experimentais ou a resultados teóricos mais confiáveis.

3.3 Aproximações e funcionais

Uma das primeiras aproximações para se calcular E_{xc} foi a **aproximação da densidade local (LDA)**, desenvolvida por Hohenberg e Kohn. De acordo com essa aproximação, se ρ varia extremamente devagar conforme se varia a posição, então $E_{xc}[\rho]$ pode ser obtido com uma boa precisão por

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r}. \quad (3.13)$$

A integral é sobre todo espaço, e $\varepsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de troca mais a energia de correlação por elétron de um gás homogêneo de elétrons com densidade ρ (SAHNI; BOHNEN; HARBOLA, 1988). Embora seja uma das primeiras aproximações desenvolvidas, ela não retorna resultados muito precisos, tal que hoje em dia quase não se usa mais funcionais que adotam estritamente essa aproximação.

Para moléculas de camada aberta, a **aproximação de densidade local de spin (LSDA)** retorna resultados melhores do que a LDA. Nessa aproximação, elétrons com spins diferentes possuem partes espaciais dos spin-orbitais de KS distintas. O restante da aproximação segue semelhante à LDA, porém com adaptações que permitem escrever duas densidades distintas, uma para um conjunto de elétrons com spin "up" e outra para os elétrons com spin "down". Conseqüentemente as propriedades estudadas passam a ser funcionais de duas densidades (ZUNGER; PERDEW; OLIVER, 1980). Como trabalhamos somente com moléculas de camada fechada, não vale a pena entrar em mais detalhes.

As aproximações LDA e LSDA são baseadas no modelo do gás de elétrons uniforme, sendo apropriadas para sistemas onde ρ varia pouco com a posição. Aproximações que vão além dessas tentam melhorar a dependência da densidade com a variação da posição. A maneira mais comum de se fazer essa correção é incluir o gradiente da densidade no integrando de E_{xc} , de modo que

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.14)$$

onde f consiste em alguma função da densidade e do seu gradiente. Aproximações desse tipo são denominadas "**generalized-gradient approximations**" (GGA).

Uma maneira de ir além dos funcionais GGA consiste em desenvolver funcionais que, além de dependerem da densidade e sua primeira derivada, dependem também da segunda derivada de ρ e/ou de uma quantidade chamada densidade de energia cinética. Tais funcionais são chamados **meta-GGA** e tem a forma

$$E_{xc}^{MGGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla^2\rho(\mathbf{r}), \tau) d\mathbf{r}, \quad (3.15)$$

onde a densidade de energia cinética de Kohn-Sham é definida por

$$\tau \equiv \frac{1}{2} \sum_i \int \nabla (\phi_i^{KS}(\mathbf{r}))^* \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.16)$$

sendo ϕ_i^{KS} os orbitais de Kohn-Sham, e a soma corre sobre todos os orbitais ocupados. Ainda assim, os funcionais utilizados nesse estudo vão além das aproximações mencionadas até agora.

Os **funcionais híbridos** são os mais utilizados. Nesses funcionais, a energia de troca e correlação é descrita como uma combinação da energia de troca E_x fornecida por Hartree-Fock com fórmulas para E_x e E_c fornecidas por funcionais GGA. Um dos mais

populares é o B3LYP (ou Becke3LYP) (BECKE, 1993) onde o termo de correlação é obtido utilizando a expressão de LYP (LEE; YANG; PARR, 1988) e o termo de troca é uma mistura do termo de troca de Becke (BECKE, 1993) com 20% do termo de Hartree-Fock, podendo ser obtido pela relação

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^{B88} + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP}. \quad (3.17)$$

Os parâmetros a, b e c são determinados ao se comparar os resultados com dados experimentais, geralmente seus valores são $a = 0,20$, $b = 0,72$ e $c = 0,81$. O termo E_x^{HF} trata-se da energia de troca fornecida pelo método de Hartree-Fock, e os demais termos são fornecidos pelas outras aproximações. Além do B3LYP, outro funcional semelhante utilizado nesse trabalho foi o BHandHLYP, onde o termo de correlação também vem da expressão de LYP, mas o termo de troca é 50% do termo de Hartree-Fock.

Ainda dentro do grupo de funcionais híbridos GGA, temos funcionais que introduzem uma correção de longo alcance. Funcionais como o LC-BLYP introduzem essa correção ao separar o operador de dois elétrons ($1/r_{12}$) em duas partes, uma de curto e outra de longo alcance, utilizando a função erro de modo que

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}, \quad (3.18)$$

onde μ é um parâmetro que determina a proporção dessas partes. No caso do LC-BLYP, a parte de longo alcance é incluída no termo de troca de Hartree-Fock, utilizando um parâmetro de separação $\mu = 0,47$ (IIKURA et al., 2001).

Já o funcional CAM-B3LYP utiliza a relação

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (3.19)$$

como substituta da Eq.(3.18) para aplicar correção de longo alcance no funcional B3LYP, onde α e β funcionam como parâmetros adicionais. Esse funcional inclui 19% do termo de troca de HF a curto alcance e 65% de longo alcance com $\mu = 0,33$ (YANAI; TEW; HANDY, 2004).

Correção de longo alcance também pode ser aplicada a funcionais semi-empíricos. Um exemplo é o funcional ω B97X, dado pela relação

$$E_{xc}^{\omega B97X} = E_x^{LC(lr)} + c_x E_x^{HF(sr)} + E_x^{B97(sr)} + E_c^{B97}, \quad (3.20)$$

onde B97 indica o funcional semi-empírico B97, e lr e sr são acrônimos para longo alcance e curto alcance respectivamente (CHAI; HEAD-GORDON, 2008a). O funcional ω B97XD acrescenta uma correção de van der Waals para o funcional ω B97X, no qual um termo de dispersão clássico parametrizado é combinado. O funcional ω B97XD apresenta 22,20%

do termo de troca de HF de curto alcance e 77,80% de longo alcance, com $\mu = 0,20$ (CHAI; HEAD-GORDON, 2008b).

Além de híbridos GGA, existem também os **híbridos meta-GGA**, que seriam uma mistura de termos dependentes da densidade de energia cinética local e/ou da segunda derivada da densidade mais um termo de troca de HF. Como exemplo temos a coleção de funcionais de Minnessota: M05-2X, M06, M06-2X e M06-HF, onde a diferença entre eles é a porcentagem do termo de troca de Hartree-Fock. Dentre eles, nesse trabalho foi utilizado o M06-2X, que inclui 27% do termo de troca de Hartree-Fock.

A precisão de um cálculo DFT depende do número de pontos utilizados na integração numérica, denominada grade de integração. Vale observar que a mesma grade deve ser utilizada em todos os cálculos quando se tem o objetivo de comparar resultados. Entre as mais usadas podemos citar a grade "fine", que corresponde a 75 camadas radiais e 302 pontos por camada (75, 302). Outras mais precisas são a "ultrafine", com 99 camadas radiais e 590 pontos por camada (99, 590), e a "superfine", com 175 camadas e 974 pontos (175, 974) para os átomos da primeira linha, e 250 camadas e 974 pontos (250, 974) para átomos além da primeira linha. Alguns funcionais podem apresentar mudanças consideráveis nos resultados conforme muda-se a grade de integração, especialmente os funcionais meta-GGA.

RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

4.1 Resultados e Discussão

Nesse capítulo apresentamos nossos resultados, lembrando que o objetivo do trabalho era estudar as hiperpolarizabilidades de moléculas com elétrons difusos utilizando a DFT. Para isso, comparamos os resultados obtidos através de DFT usando vários funcionais com àqueles obtidos utilizando o método CCSD, método de referência que em geral produz bons resultados. Uma vez que CCSD não pode ser utilizado para cálculos envolvendo sistemas muito grandes, queremos avaliar quais funcionais DFT produzem bons resultados para sistemas onde é possível obter resultados CCSD para comparação.

Inicialmente apresentamos os resultados obtidos para a molécula de $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2\cdots\text{Na}_2$. Sua geometria foi otimizada utilizando teoria de perturbação de Møller-Plesset até segunda ordem (MP2)(SZABO; OSTLUND, 2012), e o conjunto de funções base utilizado foi o aug-cc-pVDZ para todos os átomos. As estruturas dessa molécula e da molécula $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2\cdots\text{Ca}$ são mostradas na Figura 1. Depois de otimizada a geometria da molécula, prosseguimos com os cálculos das primeiras hiperpolarizabilidades relacionadas ao efeito eletro-óptico Pockels ($\beta(-\omega; \omega, 0, 0)$) e à geração de segundo harmônico ($\beta(-2\omega; \omega, \omega, 0)$), e das segundas hiperpolarizabilidades relacionadas ao efeito dc-Kerr ($\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$) e à geração de segundo harmônico dc ($\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$). Os cálculos CCSD foram feitos utilizando o programa DALTON (AIDAS et al., 2014), já os cálculos DFT foram feitos utilizando o programa GAUSSIAN 09 (FRISCH et al., 2009). Todos os cálculos foram executados no Laboratório Multiusuário de Computação de Alto Desempenho da UFG (LaMCAD) (<<https://lamcad.ufg.br/>>).

A Figura 2 mostra os resultados obtidos para a hiperpolarizabilidade $\beta(-\omega; \omega, 0, 0)$, enquanto a Figura 3 mostra $\beta(-2\omega; \omega, \omega, 0)$. Vale observar que os resultados para as hiperpolarizabilidades estão apresentados em unidades atômicas (au). O fator de conversão para β é $\text{au} = 3,2063613061(15) \times 10^{-53} \text{ C}^3\text{m}^3\text{J}^{-2}$, e para γ é $\text{au} = 6,2353799905(38) \times 10^{-65} \text{ C}^4\text{m}^4\text{J}^{-3}$. A frequência está dada em hartree, que se trata

Figura 1 – Estrutura do (a) sal de lítio de piridazina dopado com sódio ($\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Na}_2$) e do (b) sal de lítio de piridazina dopado com cálcio ($\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$). Código de cores: branco (hidrogênio), rosa (lítio), cinza (carbono), azul (nitrogênio), roxo (sódio), amarelo (cálcio).

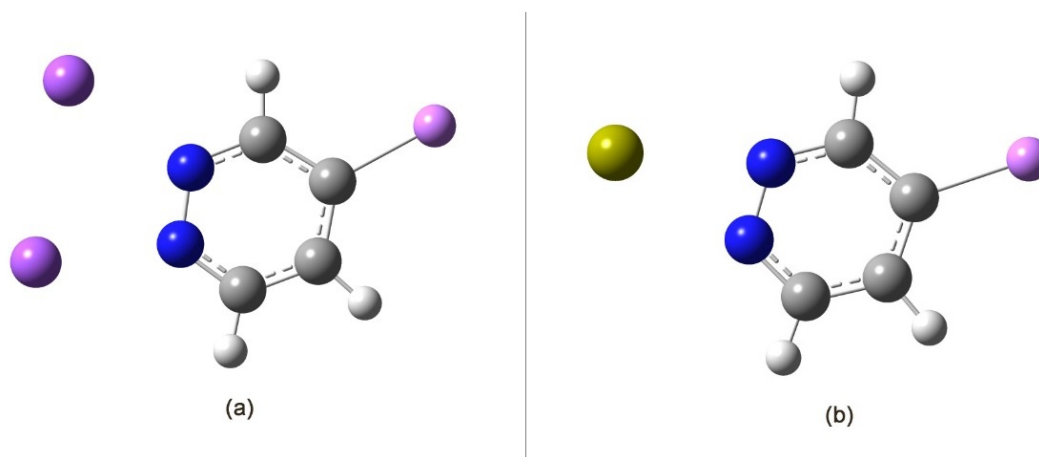
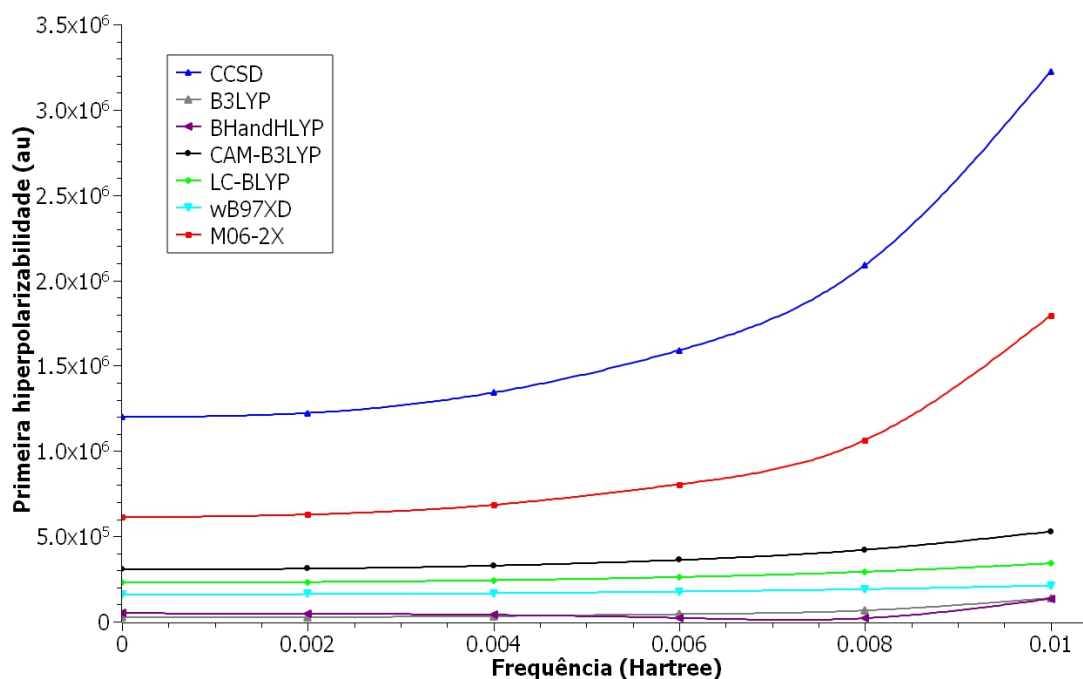


Figura 2 – Primeira hiperpolarizabilidade $\beta(-\omega; \omega, 0, 0)$ da molécula $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Na}_2$.



de unidade de energia. Isso se deve ao fato de que o que está representado na abscissa ser $h\nu$, onde ν é a frequência. Optamos por apresentar os resultados nessa unidade por ser o padrão utilizado na literatura. Analisando as figuras, nota-se em ambos os casos que os resultados obtidos pelo método CCSD são maiores do que os resultados obtidos por meio dos funcionais da densidade. O funcional M06-2X é o que fornece resultados que mais se aproximam dos resultados do método CCSD, e o segundo mais próximo é o funcional CAM-B3LYP. Ainda assim, os valores obtidos por esses funcionais são uma ordem de grandeza menores do que os obtidos pelo método CCSD. No caso dos

funcionais que forneceram resultados mais distantes, B3LYP e BHandHLYP, seus valores chegam a ser duas ordens de grandeza menores.

Figura 3 – Primeira hiperpolarizabilidade $\beta(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ da molécula $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Na}_2$.

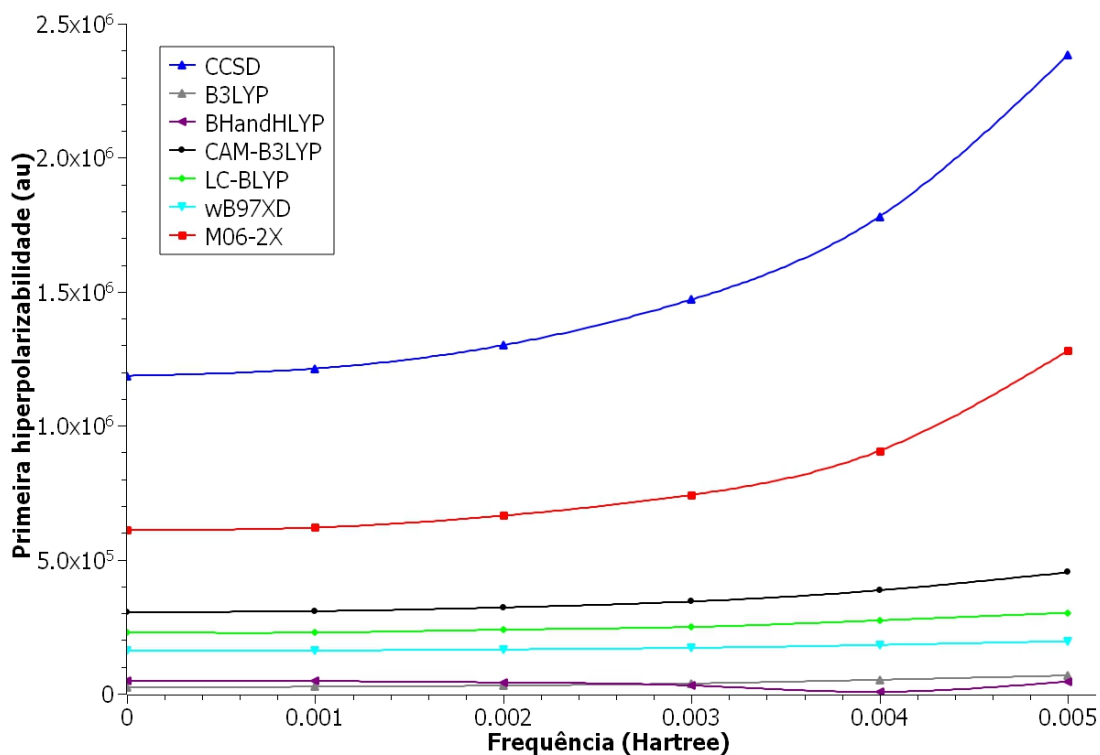


Figura 4 – Segunda hiperpolarizabilidade $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ da molécula $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Na}_2$.

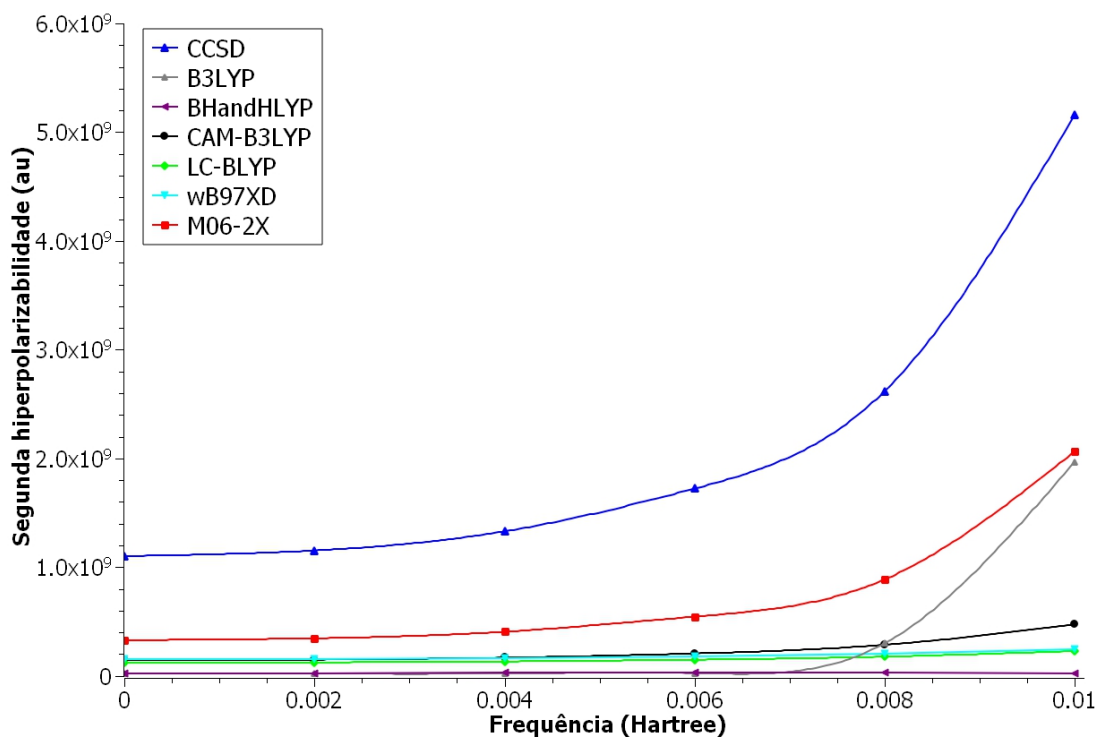
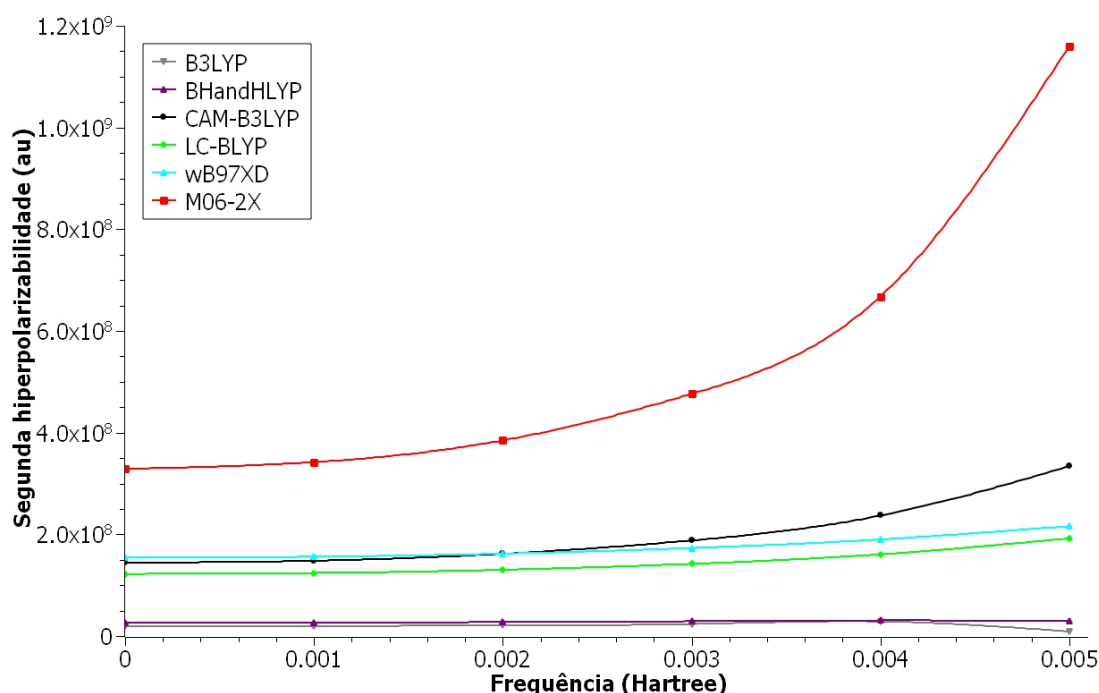


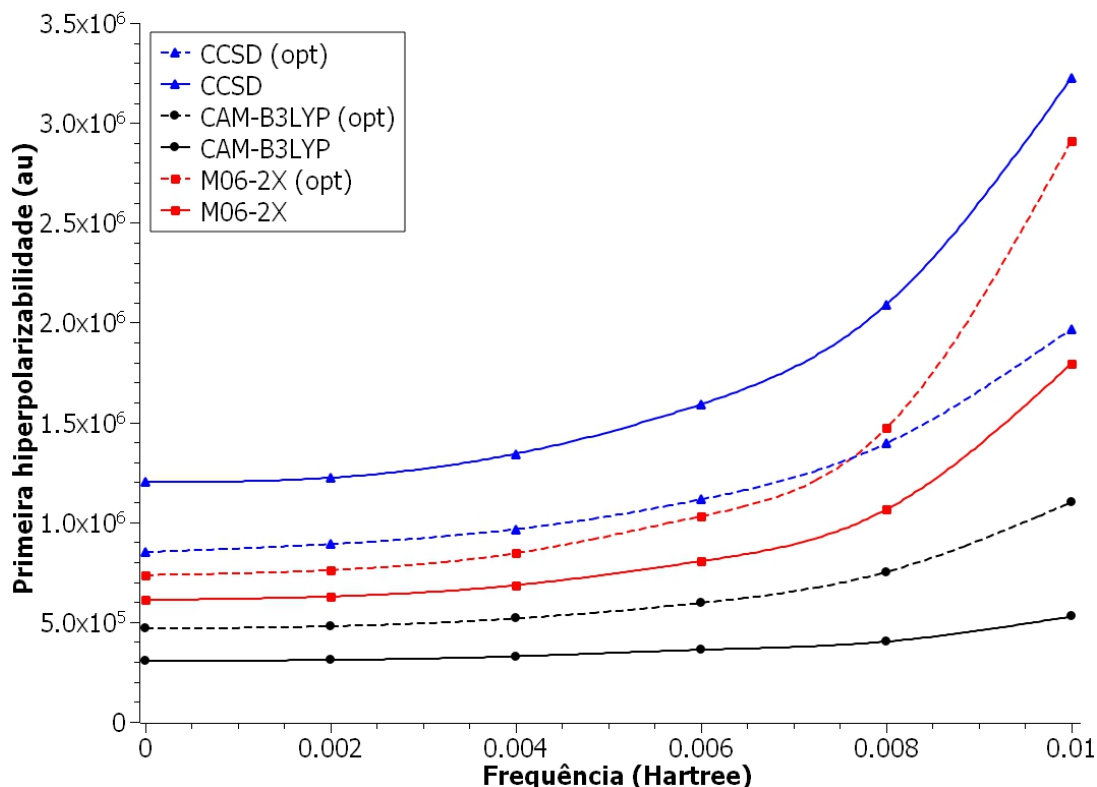
Figura 5 – Segunda hiperpolarizabilidade $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ da molécula $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Na}_2$.



Analisando os resultados obtidos para as segundas hiperpolarizabilidades, a Figura 4 apresenta $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$, enquanto a Figura 5 apresenta $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$. Vale destacar que a Figura 5 não apresenta curva CCSD, uma vez que o cálculo utilizando esse método não pode ser concluído por conta de espaço insuficiente no disco rígido. Comparando as Figuras 2 e 3 às Figuras 4 e 5, nota-se que o comportamento dos funcionais manteve-se muito semelhante. Analisando a Figura 4, nota-se que novamente o funcional que mais se aproximou de CCSD foi o M06-2X, mesmo assim a maioria dos valores são uma ordem de grandeza menores. Os funcionais CAM-B3LYP, LC-B3LYP e ω B97XD forneceram resultados próximos entre si, embora eles sejam mais distantes dos resultados CCSD do que os obtidos via M06-2X. Já o funcional BHandHLYP foi o que mais se distanciou de CCSD, sendo os resultados obtidos pelo método CCSD mais de 50 vezes maiores.

Ainda trabalhando com essa molécula, decidimos analisar as diferenças nos resultados ao reotimizarmos a geometria da molécula. Realizamos novamente os cálculos das hiperpolarizabilidades $\beta(-\omega; \omega, 0, 0)$ e $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ nos níveis CCSD, M06-2X e CAM-B3LYP com a geometria da molécula otimizada por cada método. Ou seja, recalculamos as hiperpolarizabilidades através do método CCSD utilizando a geometria otimizada por meio do método CCSD, recalculamos as hiperpolarizabilidades através do funcional M06-2X com a molécula otimizada segundo M06-2X, e o mesmo para o funcional CAM-B3LYP. Escolhemos apenas esses dois funcionais por serem os que apresentaram resultados mais próximos aos resultados CCSD.

Figura 6 – Primeira hiperpolarizabilidade $\beta(-\omega; \omega, 0, 0)$ reotimizada da molécula $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Na}_2$.

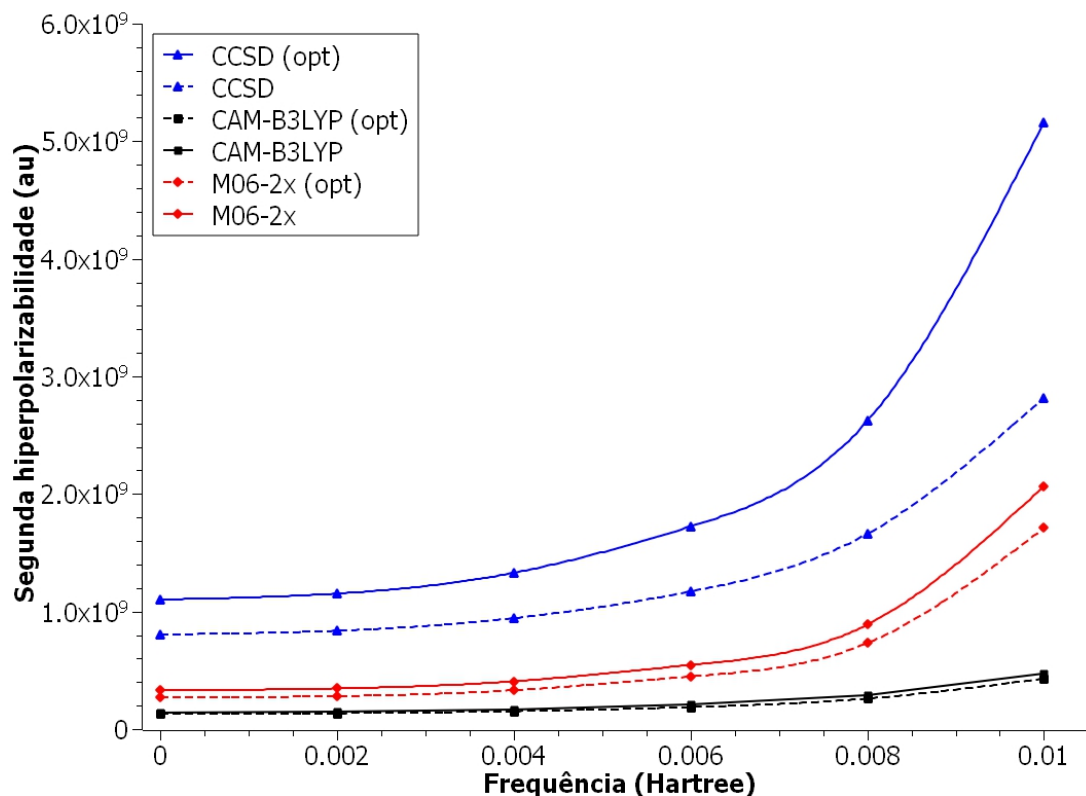


A Figura 6 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos para a primeira hiperpolarizabilidade em geometria otimizada (curvas pontilhadas "opt") e aqueles obtidos com geometria otimizada por meio do método MP2. Observa-se que os resultados obtidos por meio dos funcionais aumentaram, enquanto os valores obtidos através do CCSD diminuiram, de modo que as curvas DFT se aproximaram da curva CCSD com a reotimização da geometria.

A Figura 7 apresenta a mesma comparação para a segunda hiperpolarizabilidade. Nesse caso a diferença dos resultados obtidos pelos funcionais é bem pouca, e por mais que os valores CCSD diminuam, não aconteceu como na Figura 6 das curvas se aproximarem significativamente. Dessas duas figuras pode-se concluir que há uma diferença nos resultados a depender do método utilizado para otimizar a geometria da molécula, principalmente para a primeira hiperpolarizabilidade.

Em sequência reportamos os resultados dos cálculos para a molécula de $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$. Da mesma maneira, sua geometria foi otimizada utilizando o método MP2. O conjunto de funções base utilizado foi o aug-cc-pVDZ para todos os átomos exceto o átomo de cálcio. Nesse caso, como não existe tal conjunto para esse átomo, nós utilizamos o conjunto cc-pVTZ. Assim como para a primeira molécula, todos os cálculos DFT foram realizados utilizando uma grade de integração "ultrafine".

Figura 7 – Segunda hiperpolarizabilidade $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ reotimizada da molécula $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Na}_2$.



A Figura 8 apresenta os resultados obtidos para a primeira hiperpolarizabilidade $\beta(-\omega; \omega, 0, 0)$, enquanto a Figura 9 apresenta $\beta(-2\omega; \omega, \omega, 0)$. Diferente da primeira molécula, observa-se que alguns funcionais forneceram resultados maiores do que os resultados fornecidos pelo método CCSD. Nesse caso, as curvas referentes aos funcionais M06-2X e CAM-B3LYP forneceram resultados extremamente similares entre si, porém dessa vez os resultados são cerca de uma ordem de grandeza maiores do que os resultados CCSD. Resultados fornecidos pelo funcional BHandHLYP também são cerca de 10 vezes maiores. Para essa molécula, os funcionais que mais se aproximaram da curva CCSD foram o LC-BLYP e o B3LYP. O LC-BLYP foi o que se manteve mais próximo de CCSD. A curva mais abaixo representa os resultados fornecidos pelo funcional ω B97XD, sendo os resultados CCSD mais que o triplo dos resultados ω B97XD.

A Figura 10 apresenta os resultados para a segunda hiperpolarizabilidade $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$, e a Figura 11 apresenta $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$. Assim como na Figura 5, a Figura 11 não apresenta resultados CCSD porque novamente o cálculo não pode ser concluído por espaço insuficiente no disco rígido. Assim como aconteceu para a primeira molécula, a ordem dos funcionais permanece a mesma quando comparamos os resultados obtidos para as primeiras e segundas hiperpolarizabilidades de uma mesma molécula. Quando observamos todas as figuras referentes à segunda molécula, os mesmos funcionais retornam resultados mais altos do que o CCSD: CAM-B3LYP, M06-2X e BHandHLYP. Assim

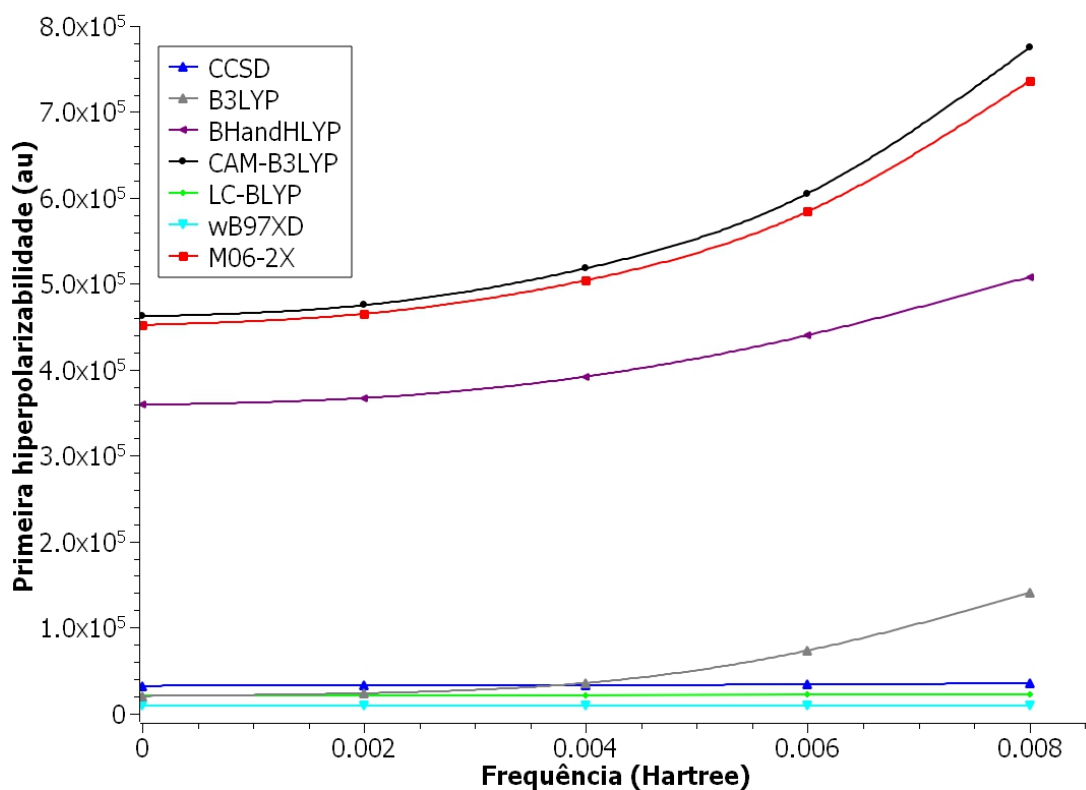
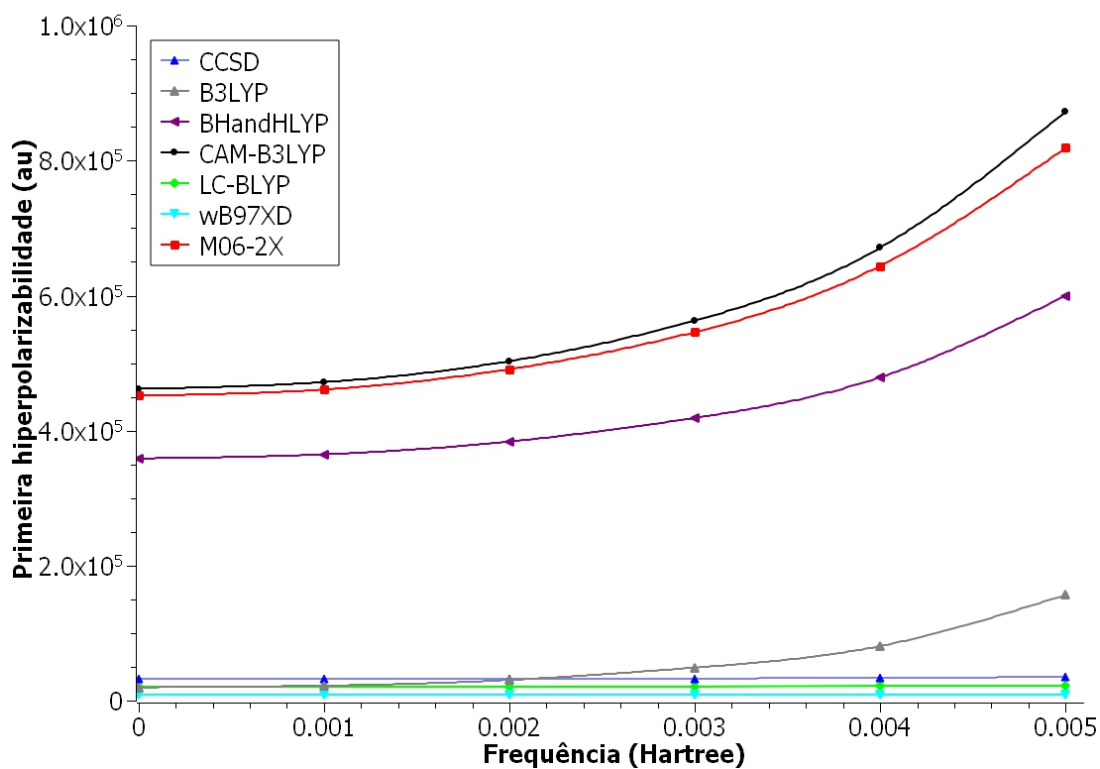
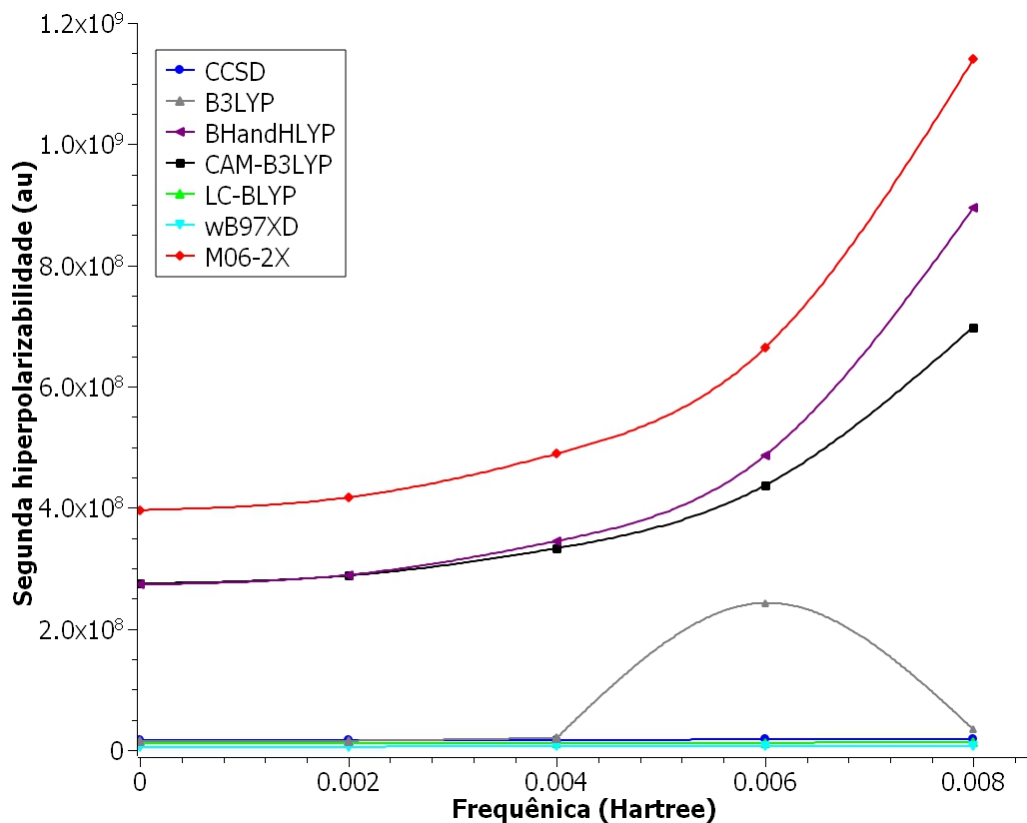
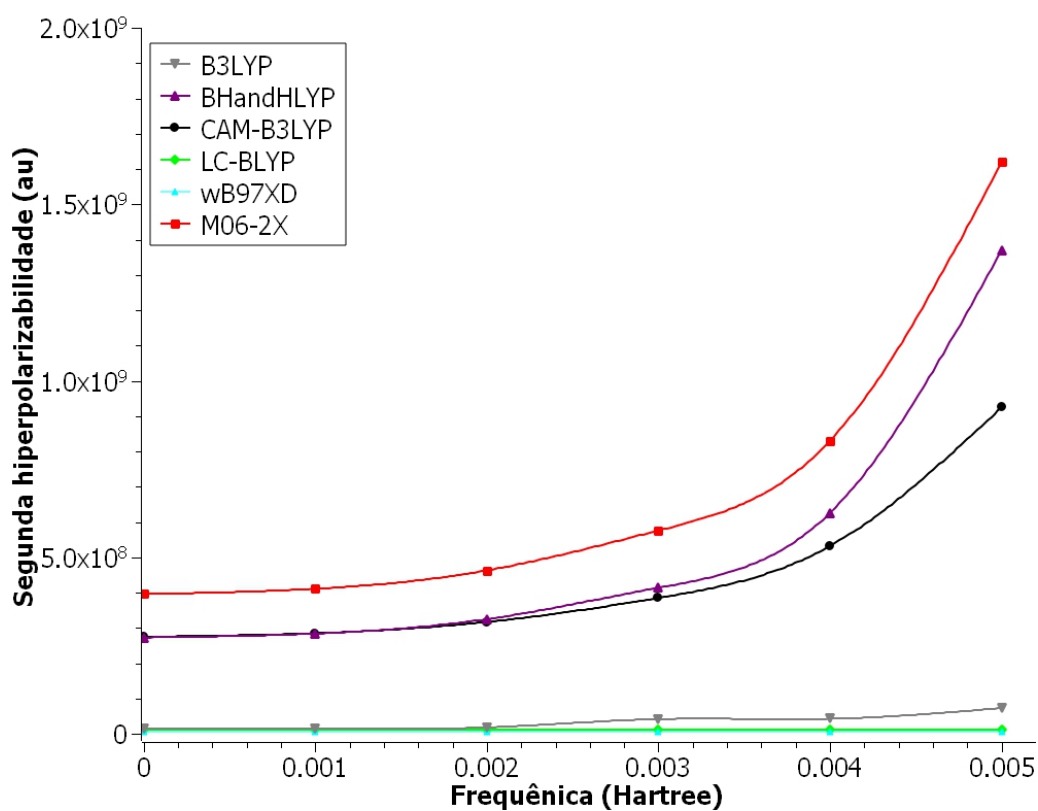
Figura 8 – Primeira hiperpolarizabilidade $\beta(-\omega; \omega, 0, 0)$ da molécula $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$ Figura 9 – Primeira hiperpolarizabilidade $\beta(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ da molécula $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$.

Figura 10 – Segunda hiperpolarizabilidade $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ da molécula $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$.Figura 11 – Segunda hiperpolarizabilidade $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ da molécula $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$.

como ω B97XD foi o que apresentou os menores resultados, e LC-BLYP foi o que mais se aproximou de CCSD. Pode-se ver da Figura 10 que a curva para o funcional CAM-B3LYP apresentou um comportamento extremamente diferente dos demais.

Devido aos resultados não satisfatórios fornecidos pelos funcionais da densidade, acreditamos por um momento que a grade de integração poderia ter sido insuficiente e interferido nos resultados. Para verificar isso, refizemos os cálculos do funcional M06-2X trocando a grade de integração de "ultrafine" por "superfine". Porém, os resultados obtidos foram extremamente semelhantes, de modo que optamos por não prosseguir com a troca das grades para os demais funcionais. Até porque é conhecido da literatura (MARQUES et al., 2023) que os funcionais de Minnesota são mais dependentes da grade de integração do que os outros funcionais.

4.2 Conclusão

Nesse trabalho nós apresentamos resultados de cálculos para as primeiras e segundas hiperpolarizabilidades do sal de lítio de piridazina dopado com sódio ($\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdot \cdot \cdot \text{Na}_2$) e do sal de lítio de piridazina dopado com cálcio ($\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdot \cdot \cdot \text{Ca}$). Os resultados fazem uma comparação entre o método CCSD e vários funcionais da densidade, com objetivo de analisar se a DFT retorna bons resultados em cálculos de hiperpolarizabilidades para moléculas com elétrons difusos. Para a primeira molécula, o funcional que produziu resultados mais próximos aos resultados CCSD foi o M06-2X. Já para a segunda molécula, o funcional que mais se aproximou de CCSD foi o LC-BLYP.

Uma vez que na grande maioria dos casos os funcionais da densidade produziram resultados que se distanciam bastante dos resultados produzidos por meio do método CCSD, pode-se concluir que a DFT é insuficiente para cálculos de grandes hiperpolarizabilidades de moléculas com elétrons difusos. Não só isso, mas o fato de não ter um funcional que apresentou bons resultados para as duas moléculas simultaneamente também desfavorece a teoria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIDAS, K. et al. The dalton quantum chemistry program system. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 4, n. 3, p. 269–284, 2014. Disponível em: <<https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.1172>>. Citado na página 23.

ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. **Molecular quantum mechanics**. [S.l.]: Oxford university press, 2011. Citado na página 6.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 04 1993. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.464913>>. Citado na página 20.

BISHOP, D. M. Aspects of non-linear-optical calculations. **Advances in quantum chemistry**, Elsevier, v. 25, p. 1–45, 1994. Citado na página 3.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19273892002>>. Citado na página 6.

CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 6615–6620, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B810189B>>. Citado na página 20.

_____. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 6615–6620, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B810189B>>. Citado na página 21.

FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928. Citado na página 15.

FRISCH, M. et al. Gaussian 09 (revision a02). **Gaussian Inc. Wallingford CT**, 01 2009. Citado na página 23.

GOLDSTEIN, H.; POOLE, C.; SAFKO, J. **Classical mechanics**. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 2002. Citado na página 8.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.

HOSONO, H. et al. Superconductivity in room-temperature stable electride and high-pressure phases of alkali metals. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 373, n. 2037, p. 20140450, 2015. Disponível em: <<https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsta.2014.0450>>. Citado na página 1.

HU, J. et al. **Germagraphene as promising anode material for Lithium-ion batteries predicted from first-principles calculations**. [S.l.: s.n.], 2018. Citado na página 1.

HUANG, R. H.; DYE, J. L. Low temperature (- 80 c) thermionic electron emission from alkalides and electrides. **Chemical physics letters**, Elsevier, v. 166, n. 2, p. 133–136, 1990. Citado na página 1.

IIKURA, H. et al. A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 115, n. 8, p. 3540–3544, 08 2001. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1383587>>. Citado na página 20.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 17.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical review B**, APS, v. 37, n. 2, p. 785, 1988. Citado na página 20.

LEVINE, I. N.; BUSCH, D. H.; SHULL, H. **Quantum chemistry**. [S.l.]: Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2009. v. 6. Citado na página 16.

LIU, C. et al. Electrides: a review. **J. Mater. Chem. C**, The Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 10551–10567, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D0TC01165G>>. Citado na página 1.

MA, F. et al. Lithium salt electride with an excess electron pair - a class of nonlinear optical molecules for extraordinary first hyperpolarizability. **Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 112, n. 45, p. 11462–11467, nov. 2008. ISSN 1089-5639. Citado na página 1.

MARQUES, S. et al. Second hyperpolarizability of the calcium-doped lithium salt of pyridazine li-h3c4n2 ca. **Chemical Physics Letters**, v. 659, p. 76–79, 2016. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261416304894>>. Citado na página 2.

_____. Second hyperpolarizabilities of alkali- and alkaline-earth-doped boron nitride nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 821, p. 140473, 2023. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261423001781>>. Citado na página 31.

MCLEAN, A.; YOSHIMINE, M. Theory of molecular polarizabilities. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 47, n. 6, p. 1927–1935, 1967. Citado na página 2.

PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. et al. **Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers**. [S.l.]: Wiley New York, 1991. v. 1. Citado na página 3.

RICE, J. E. et al. Frequency dependent hyperpolarizabilities with application to formaldehyde and methyl fluoride. **The Journal of Chemical Physics**, v. 93, n. 12, p. 8828–8839, 12 1990. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.459221>>. Citado na página 3.

ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. **Reviews of modern physics**, APS, v. 23, n. 2, p. 69, 1951. Citado na página 10.

SAHNI, V.; BOHNEN, K.-P.; HARBOLA, M. K. Analysis of the local-density approximation of density-functional theory. **Physical Review A**, APS, v. 37, n. 6, p. 1895, 1988. Citado na página 19.

SILVEIRA, O. et al. Second hyperpolarizabilities of the lithium salt of pyridazine Li-h3c4n2 and lithium salt electride Li-h3c4n2Na2 . **Chemical Physics Letters**, v. 633, p. 241–246, 2015. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261415004108>>. Citado na página 2.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**. [S.l.]: Courier Corporation, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 23.

WANG, Y.-F. et al. Theoretical investigation of the structures, stabilities, and nlo responses of calcium-doped pyridazine: Alkaline-earth-based alkaline salt electrides. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 47, p. 77–82, 2014. ISSN 1093-3263. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S109332631300199X>>. Citado na página 1.

WATANABE, S. et al. Secondary electron emission and glow discharge properties of $\text{12CaO} \cdot \text{7Al}_2\text{O}_3$ electride for fluorescent lamp applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 12, n. 3, p. 034410, jun 2011. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/12/3/034410>>. Citado na página 1.

WILSON, A. K.; van Mourik, T.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. vi. sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 388, p. 339–349, 1996. ISSN 0166-1280. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166128096800480>>. Citado na página 14.

YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the coulomb-attenuating method (cam-b3lyp). **Chemical Physics Letters**, v. 393, n. 1, p. 51–57, 2004. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261404008620>>. Citado na página 20.

YE, T.-N. et al. Unique nanocages of $\text{12CaO} \cdot \text{7Al}_2\text{O}_3$ boost heterolytic hydrogen activation and selective hydrogenation of heteroarenes over ruthenium catalyst. **Green Chem.**, The Royal Society of Chemistry, v. 19, p. 749–756, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6GC02782B>>. Citado na página 1.

ZUNGER, A.; PERDEW, J.; OLIVER, G. A self-interaction corrected approach to many-electron systems: Beyond the local spin density approximation. **Solid State Communications**, Elsevier, v. 34, n. 12, p. 933–936, 1980. Citado na página 19.