UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA
BACHARELADO EM FÍSICA

Carlos Eduardo Da Silva Pierre Corsino

Substituições atômicas em derivados de para-nitroanilina visando a obtenção de grandes respostas óticas não lineares

Goiânia
2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TRABALHO 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: **Carlos Eduardo da Silva Pierre Corsino**

Título do trabalho: **Substituições atômicas em derivados de para-nitroanilina visando a obtenção de grandes respostas óticas não lineares**

2. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador) Concorda com a liberação total do documento [x] SIM [ ] NÃO[1]

[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 09/02/2024, às 10:18, 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 **Carlos Eduardo Da Silva Pierre Corsino**, **Discente**, em 09/02/2024, às 13:23, 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 **4366394** e o código CRC **5A71A898**.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA
BACHARELADO EM FÍSICA

Carlos Eduardo Da Silva Pierre Corsino

Substituições atômicas em derivados de para-nitroanilina visando a obtenção de grandes respostas óticas não lineares

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

Orientador: Marcos Antônio de Castro.

Goiânia

2024

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

Corsino, Carlos Eduardo Da Silva Pierre
Substituições atômicas em derivados de para-nitroanilina visando a obtenção de grandes respostas óticas não lineares [manuscrito] / Carlos Eduardo Da Silva Pierre Corsino. - 2024.
XLVI, 46 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antônio de Castro.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Física, Goiânia, 2024.
Apêndice.
Inclui tabelas, lista de figuras.

1. Coupled Cluster. 2. DFT. 3. Hiperpolarizabilidade. 4. Para nitroanilina. I. Castro, Marcos Antônio de, orient. II. Título.

CDU 53

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos 30 dias do mês de janeiro de 2024, a partir das 9h00min, no Laboratório de Mídias do Instituto de Física, realizou-se a sessão pública de Defesa de Trabalho de Conclusão de Curso do estudante do curso de Física, Bacharelado, **Carlos Eduardo da Silva Pierre Corsino,** matrícula 202005182, para apresentar sua monografia intitulada: "**Substituições atômicas em derivados de para-nitroanilina visando a obtenção de grandes respostas óticas não lineares**". A banca examinadora foi composta pelos professores **Marcos Antônio de Castro** (IF/UFG), **Ladir Cândido da Silva** (IF/UFG) e **Renato Borges Pontes** (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 30/01/2024, às 10:44, 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 **Ladir Candido Da Silva**, **Professor do Magistério Superior**, em 30/01/2024, às 10:46, 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 **Renato Borges Pontes**, **Professor do Magistério Superior**, em 30/01/2024, às 10:46, 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 **4343717** e o código CRC **1439C77E**.

Referência: Processo nº 23070.059758/2023-21 SEI nº 4343717

Agradecimentos

- Agradeço aos meus pais, principalmente minha mãe que me apoiou durante toda essa trajetória.
- Aos meus amigos, principalmente aqueles que fizeram disciplinas comigo que ninguém mais teve coragem de fazer. E também a Gabriela, que me apoiou e incentivou durante a minha jornada acadêmica.
- Ao meu orientador Dr. Marcos Antônio de Castro por toda orientação e explicações que contribuíram para este trabalho.
- Ao CNPq, pelo apoio financeiro durante minha pesquisa.
- Ao LaMCAD/UFG, por fornecer os recursos computacionais.

Resumo

Neste trabalho, são propostas duas novas moléculas com grandes valores de hiperpolarizabilidade. Ambas derivam da para-nitroanilina, com substituições ou adições de átomos de lítio e berílio. Essas moléculas mostram-se promissoras, apresentando valores de hiperpolarizabilidade consideravelmente superiores à molécula original e demonstrando notável estabilidade em comparação com a literatura. Além disso, conduziu-se um estudo de funcionais para determinar a escolha mais adequada no cálculo de propriedades ópticas não lineares. Vale a observação de que as palavras ótica e óptica são sinônimas no contexto deste trabalho.

Palavras-chaves: Coupled Cluster, DFT, Hiperpolarizabilidade, Para-nitroanilina.

Abstract

In this work, two new molecules with significant hyperpolarizability values are proposed. Both are derived from para-nitroaniline, with substitutions or additions of lithium and beryllium atoms. These molecules prove to be promising, exhibiting hyperpolarizability values considerably higher than the original molecule and demonstrating remarkable stability compared to the literature. Additionally, a study of functionals was conducted to determine the most suitable choice in calculating nonlinear optical properties.

Key-words: Coupled Cluster, DFT, Hiperpolarizability, Para-nitroaniline.

Lista de Figuras

Figura 1 – A molécula no centro é a para-nitroanilina sem adição, a coluna da esquerda contém adição de unidades no lado do NH_2 e a coluna da direita adição no lado do NO_2. 31
Figura 2 – 2Li-Oxi: para-nitroanilina adicionada de três unidades no lado do NH_2, onde foram adicionados dois átomos de lítio, um em cada oxigênio, e os dois átomos de hidrogênio do NH_2 foram substituídos por um berílio. 35
Figura 3 – 2Li-Aro: para-nitroanilina adicionada de três unidades no lado do NH_2, onde foram adicionados dois átomos de lítio no anel aromático, e os dois átomos de hidrogênio do NH_2 foram substituídos por um berílio. 35
Figura 4 – Orbitais moleculares HOMO (mais alto orbital molecular ocupado) para: a) 2Li-Oxi; b) 2Li-Aro e c) para-nitroanilina adicionada de três unidades do lado do NH_2. 39

Sumário

Introdução **10**
1 Fundamentação Teórica **12**
1.1 Hartree-Fock 12
1.2 Conjuntos de Funções Base 16
1.3 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset 19
1.4 Método Coupled Cluster 20
1.5 Teoria do Funcional da Densidade 22
1.5.1 Método de Kohn-Sham 23
1.5.2 O Funcional de troca e correlação 25
1.6 Hiperpolarizabilidade 27
2 Resultados **30**
2.1 Escolha do funcional 30
2.2 Substituições visando grandes respostas não lineares 34
3 Conclusões e perspectivas **41**
Referências **42**
APÊNDICE A Tabelas de hiperpolarizabilidade para diferentes conjuntos de funções base **45**

Introdução

A hiperpolarizabilidade é a resposta óptica não linear quando se aplica um campo elétrico em uma molécula. Esta tem sido bastante estudada devido às suas diversas aplicações, como é o caso da geração de segundo harmônico, em que ao incidir um feixe de luz no material serão emitidos fótons com o dobro da frequência dos fótons incidentes. Esta propriedade tem aplicação em dispositivos óptico-eletrônicos como sensores (DIVOCHIY *et al.*, 2008), em neurofisiologia (MACIAS-ROMERO *et al.*, 2014) e até mesmo em técnicas de microscopia utilizadas na cardiologia (KOBAYASHI *et al.*, 2002). Outros fenômenos ópticos não lineares são índice de refração dependente da intensidade (chamado de efeito Kerr), retificação óptica (ao incidir um feixe de luz intenso em um cristal não centrossimétrico gera um campo elétrico contínuo) e geração de terceiro harmônico (BOYD; GAETA; GIESE, 2008).

Muitos materiais que apresentam respostas ópticas não lineares são compostos inorgânicos com estruturas bastante complexas, o que faz com que não sejam de fácil preparo e podem ter custos mais elevados. Em resposta a isso, materiais orgânicos, como a para-nitroanilina, têm recebido bastante atenção por serem fáceis de se preparar, terem custo mais baixo e em diversos casos terem boas respostas não lineares quando comparados com outros materiais (LÓPEZ; MEZA; HOYOS, 2018).

Em uma publicação recente, Wazzam (WAZZAN, 2020) mostrou que ao introduzir uma ponte π-conjugada $(CH = CH)_n$ entre o anel fenil em um dos terminais da para-nitroanilina, NO_2 ou NH_2, pode-se aumentar em muito a primeira hiperpolarizabilidade. Em seu artigo é argumentado que conforme se adiciona pontes π-conjugadas, há uma diminuição na energia de transição, fazendo com que os elétrons fiquem mais delocalizados e consequentemente aumentando a hiperpolarizabilidade.

Outros estudos mostram que ao dopar moléculas com átomos alcalinos ou alcalinos terrosos, há um grande aumento na hiperpolarizabilidade por formar *electrides* (XU *et al.*, 2007; MA *et al.*, 2008) ou *alkalides* (HU *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2008). Sistemas dopados com lítio são exemplos de compostos que apresentam excelentes respostas não lineares (SONG; WANG; WU, 2017; XU *et al.*, 2009).

Em materiais convencionais, os elétrons estão ligados aos núcleos dos átomos, desempenhando um papel fundamental na estrutura e propriedades do material. No entanto, nos *electrides*, os elétrons se separam completamente de seus átomos originais, comportam-se como ânions,

ocupando cavidades ou sítios específicos na estrutura. Este comportamento é incomum, uma vez que os elétrons geralmente estão associados a átomos específicos ou são delocalizados, como em metais (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

Já nos *alkalides*, os sítios aniônicos são ânions de metais alcalinos. Nestes sistemas, um átomo alcalino é polarizado por um ligante tornando-se um cátion. O elétron doado pelo átomo alcalino adicionado ao sistema é transferido para outro átomo alcalino mais distante do ligante para formar um ânion. Tanto nos *electrides* como nos *alkalides*, os elétrons que são doados pelos átomos alcalinos adicionados ao sistema formam uma espécie de "nuvem" eletrônica dentro da estrutura do material, na qual os elétrons estão distribuídos de forma mais difusa em comparação com a distribuição de elétrons em materiais iônicos ou covalentes. Essa particularidade é interessante, uma vez que sistemas com elétrons difusos apresentam grandes respostas ópticas não lineares (LI *et al.*, 2004).

Neste trabalho são propostas duas novas moléculas com grandes valores de hiperpolarizabilidade. Essas advêm da para-nitroanilina adicionada de três pontes π-conjugadas e dopadas com lítio e berílio. Será feito um estudo sobre os valores de hiperpolarizabilidade, análise de estabilidade das moléculas e ainda uma verificação quanto à classificação dessas moléculas, se são *electrides*, *alkalides* ou ainda nenhuma dessas alternativas. Como ponto de partida foi refeito um estudo das moléculas do Wazzan (WAZZAN, 2020) para verificar qual funcional é mais interessante para o cálculo de porpriedades ópticas não lineares dessas moléculas.

1

Fundamentação Teórica

Na física sempre houve curiosidade para entender como a matéria é formada, isso implica em compreender do que esta é composta e como ela consegue compor o mundo ao redor. Com o advento da mecânica quântica surgiram novas formas de explicar como os átomos funcionam e como estes compõem a matéria (COHEN-TANNOUDJI; DIU; LALOE, 1986).

A equação de Schrödinger é uma ferramenta importante na descrição de como os átomos interagem e consequentemente em como constituem os materiais. No entanto, essa equação fornece resultados analíticos apenas para átomos com um único elétron, também chamados de hidrogenóides. Para sistemas com mais elétrons surge a necessidade de métodos aproximativos.

1.1 Hartree-Fock

Um método muito utilizado para se obter soluções aproximadas para a equação de Schrödinger é Hartree-Fock, que foi aplicado a átomos pela primeira vez em 1930 por Vladimir Fock (FOCK, 1930). Para se aplicar essa metodologia para sistemas de muitos elétrons, pode-se partir do Hamiltoniano

$$H = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2m_A}\nabla_A^2 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}}, \qquad (1.1)$$

onde r_{ij} representa a distância entre os elétrons i e j, r_{AB} a distância entre os núcleos A e B e r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A, Z_A e Z_B são os respectivos números atômicos dos núcleos e por fim m_A é a razão entre a massa do núcleo A e a massa do elétron. Os dois primeiros termos se referem às energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, já os três termos restantes se referem às interações eletrostáticas elétron-elétron, núcleo-núcleo e elétron-núcleo, respectivamente. Vale ressaltar que o hamiltoniano foi escrito em unidades atômicas, onde

$$E_h = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}, \qquad (1.2)$$

é chamado unidade atômica de energia ou simplesmente hartree e a_0 é o raio de Bohr.

Devido à complexidade de se resolver a equação que envolve esse hamiltoniano, uma primeira aproximação que pode ser feita é a chamada Separação de Born-Oppenheimer, que se baseia no fato dos núcleos dos átomos serem consideravelmente mais pesados que o elétron (um único próton é cerca de 1837 vezes mais pesado que um elétron), dessa forma se movem mais lentamente e como primeira aproximação pode ser feita uma separação das equações da parte nuclear e eletrônica. Sendo assim, devido ao interesse em propriedades relacionadas aos elétrons, inicialmente pode-se desprezar a energia cinética devida aos núcleos e escrever uma equação de Schrödinger considerando apenas o movimento eletrônico

$$H_{elet}\Phi_{elet} = E_{elet}\Phi_{elet}\,, \tag{1.3}$$

onde Φ_{elet} é uma função de onda que depende somente das coordenadas dos elétrons, E_{elet} é a energia eletrônica do sistema e H_{elet} é o chamado hamiltoniano eletrônico e é dado por

$$H_{elet} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}}\,. \tag{1.4}$$

O próximo passo é obter a forma funcional de Φ_{elet} para conseguir resolver a equação (1.3), e essa deve seguir um dos postulados mais fundamentais da mecânica quântica, o princípio da antissimetria, ou seja, a função de onda que descreve o sistema deve ser antissimétrica com respeito à troca de coordenadas de dois dos elétrons. Nisso, surge a essência do método Hartree-Fock que é a suposição de que a função de onda é escrita como um determinante com a seguinte forma:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} u_1(\boldsymbol{x_1}) & u_2(\boldsymbol{x_1}) & ... & u_n(\boldsymbol{x_1}) \\ u_1(\boldsymbol{x_2}) & u_2(\boldsymbol{x_2}) & ... & u_n(\boldsymbol{x_2}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_1(\boldsymbol{x_n}) & u_2(\boldsymbol{x_n}) & ... & u_n(\boldsymbol{x_n}) \end{vmatrix}\,. \tag{1.5}$$

Este é o chamado determinante de Slater, em que os u's são funções das coordenadas espaciais e de spin de um elétron e são chamados de spin-orbitais moleculares. De modo geral pode-se separar a parte espacial e a parte de spin das funções u's, isto é

$$u_i = \phi_i(\mathbf{r})\sigma_i\,, \tag{1.6}$$

onde os ϕ's são funções das coordenadas espaciais de um único elétron e são chamados de orbitais moleculares. Já os σ's, denotam as partes de spin do elétron "para cima" ou "para baixo" (alguns autores chamam as partes de spin de α e β). Para se obter soluções aproximadas para a energia eletrônica do sistema pode-se fazer uso do teorema variacional. Este teorema afirma que dado uma função tentativa Φ, o valor esperado da energia será sempre maior ou igual a energia exata do estado fundamental, ou seja,

$$\langle\Phi\,|H|\,\Phi\rangle \geq E_{\text{exata}}. \tag{1.7}$$

Se Φ_{exata} for a solução,

$$\langle \Phi_{\text{exata}} | H | \Phi_{\text{exata}} \rangle = E_{\text{exata}}. \tag{1.8}$$

Desse modo, o problema se torna encontrar os melhores spin-orbitais moleculares para o sistema. Ainda, pode-se entender que esse método transforma a equação de Schrödinger para um sistema de N elétrons, em N equações de um elétron. Assumindo que os spin-orbitais moleculares são ortonormais, é mostrado em Szabo e Ostlund (1996) que as partes espaciais satisfazem a seguinte equação

$$f(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_1) = \epsilon_p \phi_p(\mathbf{r}_1). \tag{1.9}$$

Esta é a chamada equação de Fock, onde os autovalores ϵ_p são as energias orbitais. O operador f é conhecido como operador de Fock, e é dado por

$$f(\mathbf{r}_1) = H^{\text{core}}(\mathbf{r}_1) + \sum_{q=1}^{N/2} 2J_q(\mathbf{r}_1) - K_q(\mathbf{r}_1). \tag{1.10}$$

Os operadores J e K são chamados de operador de Coulomb e troca, respectivamente. Esses são escritos como

$$J_q(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_1) = \int \phi_q^*(\mathbf{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_q(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2\phi_p(\mathbf{r}_1) \tag{1.11}$$

e

$$K_q(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_1) = \int \phi_q^*(\mathbf{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_p(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2\phi_q(\mathbf{r}_1). \tag{1.12}$$

Os valores esperados podem ser obtidos por

$$J_{qp} = \iint \phi_q^*(\mathbf{r}_2)\phi_p^*(\mathbf{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\phi_q(\mathbf{r}_2)\phi_p(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \tag{1.13}$$

e

$$K_{qp} = \iint \phi_q^*(\mathbf{r}_2)\phi_p^*(\mathbf{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\phi_p(\mathbf{r}_2)\phi_q(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2. \tag{1.14}$$

O operador de Coulomb descreve o potencial associado à interação eletrostáticas dos elétrons. Já o operador de troca não tem análogo clássico, mas está associado a antissimetria do determinante de Slater. Ainda na expressão (1.10), o operado H^{core} é chamado de hamiltoniano de caroço e é descrito por

$$H^{\text{core}} \equiv -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}, \tag{1.15}$$

onde o primeiro termo é devido à energia cinética e o segundo está associado a interação elétron-núcleo. Essa metodologia é chamada de Método de Hartree-Fock Restrito, que recebe esse nome devido à restrição da molécula ser de camada fechada, isto é, a molécula deve ter quantidade par de elétrons, formando pares de elétrons com spins opostos. Isso é especialmente interessante para as moléculas abordadas nesse trabalho, que são de camada fechada.

Com todos esses termos definidos, pode-se escrever a chamada energia Hartree-Fock, representada então por

$$E^{\text{HF}} = 2\sum_{i=1}^{N/2} H_{ii}^{\text{core}} + \sum_{q=1}^{N/2}\sum_{p=1}^{N/2}(2J_{qp} - K_{qp}) + V_{NN}, \tag{1.16}$$

com V_{NN} sendo a energia potencial de interação entre os núcleos.

Dentre as maneiras de resolver a equação de Hartree-Fock, a mais utilizada devido a sua eficiência é expandir os orbitais moleculares em termos de funções base conhecidas, ideia esta proposta por Slater e formalizada por Roothan em 1951 (ROOTHAAN, 1951). Assim, os orbitais são escritos como

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{k} C_{\nu p} g_\nu(\mathbf{r}) \,, \tag{1.17}$$

onde k é o número de funções base do conjunto. Portanto o problema se torna calcular os coeficientes $C_{\nu p}$. Substituindo a expansão na equação de Hartree-Fock, tem-se

$$f(\mathbf{r}_1) \sum_{\nu=1}^{k} C_{\nu p} g_\nu(\mathbf{r}) = \epsilon_p \sum_{\nu=1}^{k} C_{\nu p} g_\nu(\mathbf{r}). \tag{1.18}$$

Multiplicando por $g_\mu^*(\mathbf{r}_1)$ e integrando

$$\sum_{\nu=1}^{k} C_{\nu p} \int g_\mu^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) g_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \epsilon_p \sum_{\nu=1}^{k} C_{\nu p} \int g_\mu^*(\mathbf{r}_1) g_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1. \tag{1.19}$$

Definindo

$$S_{\mu\nu} = \int g_\mu^*(\mathbf{r}_1) g_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 \tag{1.20}$$

e

$$F_{\mu\nu} = \int g_\mu^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) g_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \tag{1.21}$$

pode-se escrever (1.19) como

$$\sum_{\nu=1}^{k} F_{\mu\nu} C_{\nu p} = \epsilon_p \sum_{\nu=1}^{k} S_{\mu\nu} C_{\nu p}. \tag{1.22}$$

$F_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$ são os elementos que compõem as chamadas matrizes de Fock e de superposição, respectivamente.

A equação (1.22) pode ser reescrita matricialmente da seguinte forma

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon, \tag{1.23}$$

onde ϵ é a matriz diagonal das energias orbitais: $\epsilon_{pq} = \epsilon_p \delta_{pq}$. Essa equação é conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan. A equação (1.23) é uma equação matricial não canônica devido a presença de **S** que não é diagonal, no entanto pode ser feita uma transformação linear de modo a tornar a equação mais agradável de se trabalhar.

Pode-se escolher uma matriz **X**, tal que $\mathbf{X}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{X}$ seja diagonal. Existem diversas escolhas que satisfazem essa relação, dentre as opções uma possível é

$$\mathbf{X}^\dagger = \mathbf{X} = \mathbf{S}^{-\mathbf{1/2}}, \tag{1.24}$$

de modo que,

$$\mathbf{X}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{X} = \mathbf{1}. \tag{1.25}$$

Após essa mudança, a matriz $\mathbf{C}$ é dada por

$$\mathbf{C} = \mathbf{X}\mathbf{C}'. \tag{1.26}$$

E a matriz de Fock transformada é definida como

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^{\dagger}\mathbf{F}\mathbf{X}. \tag{1.27}$$

Desse modo, a equação de Hartree-Fock-Roothaan toma a forma

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\epsilon\,, \tag{1.28}$$

que tem um aspecto mais simples, sendo uma equação de autovalor matricial canônica.

Um ponto que vale ressaltar é que em (1.28) $\mathbf{F}'$ depende de $\mathbf{C}'$, assim pode-se resolvê-la de maneira autoconsistente, através do procedimento conhecido Solução de Campo Autoconsistente (SCF, Self Consistent Field).

O método Hartree-Fock apresenta algumas limitações. Primeiramente, ele está sujeito a imprecisões decorrentes da expansão em um conjunto de funções de base finito, isto é, conforme se acrescenta novas funções o resultado se aproxima cada vez mais do correto. Outra limitação está relacionada à suposição de que o sistema pode ser representado por um único determinante de Slater, assim assume-se que a função de onda do sistema é um produto de funções de onda individuais para cada elétron. No entanto, funções de onda antissimétricas podem ser expressas como combinações de infinitos determinantes de Slater. Essa consideração da independência dos elétrons introduz uma discrepância no cálculo da energia, uma vez que o método pressupõe que cada elétron interage com um campo médio gerado pelos demais elétrons e pelos núcleos; a interação coulombiana entre os elétrons não é tratada de maneira exata. Essa diferença de energia é chamada energia de correlação eletrônica, e é dada pela diferença entre a energia exata e a energia de Hartree-Fock.

1.2 Conjuntos de Funções Base

Os conjuntos de funções bases são uma coleção de funções matemáticas usadas para expandir uma função desconhecida em termos de funções conhecidas. De frente às aplicações possíveis está a expansão de orbitais moleculares, como no caso de Hartree-Fock. A escolha do conjunto de funções base é muito importante para o cálculo, pois um conjunto de funções base pequeno pode levar a resultados incorretos ou imprecisos. Já um conjunto muito grande terá um alto custo computacional e poderá tornar o cálculo inviável.

Dentre as funções mais utilizadas como conjunto de funções base, estão as funções gaussianas devido à facilidade no cálculo de suas integrais que possuem uma fórmula fechada e devido a isso mesmo utilizando quantidades maiores de funções se gasta menos tempo para obter a convergência quando comparado com outros conjuntos. Em coordenadas cartesianas, as funções do tipo gaussianas podem ser expressas por

$$g(x,y,z) = Nx^l y^m z^n e^{-\alpha r^2}, \tag{1.29}$$

onde l, m e n são números inteiros, $r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$ e N é uma constante de normalização. Funções gaussianas podem ser de tipos diferentes, podendo seguir a seguinte classificação:

$l+m+n$	Tipo da função
0	s
1	p
2	d
3	f

Seguindo a regra de classificação, uma função do tipo s normalizada tem a seguinte forma

$$g(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}. \tag{1.30}$$

Para o tipo p, existem três diferentes funções gaussianas que satifazem a regra de classificação:

$$\begin{aligned} g_x(\alpha,\mathbf{r}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} xe^{-\alpha\tau^2}, \\ g_y(\alpha,\mathbf{r}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} ye^{-\alpha r^2}, \\ g_z(\alpha,\mathbf{r}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} ze^{-\alpha r^2}. \end{aligned} \tag{1.31}$$

Já o tipo d, pode-se associar cinco diferentes funções para um dado expoente α:

$$\begin{aligned} g_{xy}(\alpha,\mathbf{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} xye^{-\alpha r^2}, \\ g_{xz}(\alpha,\mathbf{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} xze^{-\alpha r^2}, \\ g_{zy}(\alpha,\mathbf{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} zye^{-\alpha r^2}, \\ g_{3z^2-r^2}(\alpha,\mathbf{r}) &= \left(\frac{128\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} \left(3z^2-r^2\right) e^{-\alpha r^2}, \end{aligned} \tag{1.32}$$

$$g_{x^2-y^2}(\alpha, \mathbf{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} \left(x^2 - y^2\right) e^{-\alpha r^2}.$$

Devido a importância dos conjuntos de função base, diversos pesquisadores investiram e ainda investem esforços em criar conjuntos que descrevem moléculas com boa precisão, mas sem exigir um custo computacional elevado.

Dentre os diversos conjuntos existe uma classe muito utilizada que foi idealizada pelo químico teórico John Pople, que de modo geral leva a bons resultados sem ter um custo muito alto. O conjunto idealizado por Pople é do tipo valência dividida, isto é, são usados conjuntos reduzidos de funções bases para os orbitais moleculares de caroço e conjuntos maiores para os orbitais de valência. Isso se deve ao fato de que na maioria dos casos são os elétrons de valência que participam de ligações.

O conjunto de funções base de Pople em geral é designado pela representação **k-nlmG**. Nessa representação **k** designa a quantidade de funções usadas para descrever os orbitais de caroço. Já **nlm** indicam os números de funções em que os orbitais de valência são divididos. E o **G** advém de "Gaussian" devido a serem funções gaussianas. Alguns exemplos desse conjunto seriam:

3-21G: é um conjunto de funções base de valência dividida, onde os orbitais de caroço são uma contração de três gaussianas. Já os orbitais de valência são descritos por dois orbitais, onde o primeiro é composto por duas funções e o segundo por uma.

6-311G: é um conjunto de funções base que apresenta valência dividida tripla, onde os orbitais de caroço são uma contração de seis gaussianas e a valência é dividida em três orbitais, onde o primeiro é representado por três funções gaussianas, o segundo por uma e o terceiro por uma.

Funções difusas e de polarização ainda podem ser adicionadas ao conjunto de funções. Funções difusas descrevem a densidade eletrônica em regiões distantes dos núcleos atômicos com mais precisão. Essas são denotadas por + ou ++ antes do **G**, onde o primeiro + indica um conjunto de funções **s** e **p** difusas em átomos pesados, e o segundo + indica a adição de uma função **s** difusa ao hidrogênio. Já as funções de polarização são indicadas após o **G**, onde também são separadas as funções para átomos pesados e para o hidrogênio. Alguns exemplos de conjuntos que incluem a parte difusa e de polarização são:

6-31+G(d): base de valência dividida com um conjunto de funções **sp** difusas apenas em átomos pesados e uma única função de polarização tipo **d** em átomos pesados.

6-311++G(2df, 2pd): apresenta valência dividida tripla. Para átomos pesados contém funções difusas **sp**, e duas funções **d** e uma função **f** para polarização. Para o hidrogênio se tem funções difusas **s**, juntamente com duas **p** e uma **d** para a parte de polarização.

Outra classe de conjuntos bastante relevante é a **cc-pVnZ**, que pertencem à família de

conjuntos de base consistente de correlação (**cc**) composto por funções gaussianas de polarização. O índice n do conjunto de base representa o número de funções gaussianas por orbital atômico de valência. Por exemplo, o conjunto de base cc-pVDZ tem duas funções gaussianas por orbital de valência (D, sigla de Double), enquanto o conjunto de base cc-pVTZ tem três funções Gaussianas por orbital de valência (T, sigla de Triple).

Já a classe **aug-cc-pVnZ** é uma extensão dos conjuntos de base cc-pVnZ. O termo "aug"indica a inclusão de funções difusas, que como já foi dito descrevem a densidade eletrônica em regiões distantes dos núcleos atômicos com mais precisão. Eles são particularmente interessantes para descrever propriedades que dependem principalmente dos elétrons de valência, como no caso da hiperpolarizabilidade. No entanto, esse conjunto demanda um alto custo computacional.

1.3 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

A teoria de perturbação é uma técnica matemática usada para calcular as correções de energia de um sistema que é perturbado por uma pequena alteração em seu hamiltoniano. Existem diversos métodos que utilizam teoria de perturbação para descrever sistemas de muitos corpos, uma dessas abordagens foi proposta pelos físicos teóricos Christian Møller e Milton Plesset (MØLLER; PLESSET, 1934). Este consiste em considerar que o hamiltoniano não perturbado é uma soma sobre todos os elétrons do operador de Fock, isto é

$$H^{(0)} \equiv \sum_{i=1}^{N} f(\mathbf{r}_i) = \sum_{i} H^{\text{core}}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i,q} 2J_q(\mathbf{r}_i) - K_q(\mathbf{r}_i), \tag{1.33}$$

onde o operador de Fock é definido como em (1.10). Ademais, J_q e K_q, são os operadores de Coulomb e de troca, dados da mesma forma que em (1.11) e (1.12). Em ordem zero, a função de onda é igual ao determinante de Slater de Hartree-Fock, cujo os orbitais obdecem à equação

$$f(\mathbf{r}_i)\phi_q(\mathbf{r}_i) = \epsilon_q \phi_q(\mathbf{r}_i)\,. \tag{1.34}$$

A energia de ordem zero é expressa como

$$E^{(0)} = \sum_{q=1}^{N} \epsilon_q\,. \tag{1.35}$$

Para ordens superiores se aplica o operador de perturbação de Møller-Plesset, que é expresso como

$$= \sum_{i \geq p} \frac{1}{r_{ip}} - \sum_{q,i} \left[2\hat{J}_q(\mathbf{r}_i) - \hat{K}_q(\mathbf{r}_i) \right]\,. \tag{1.36}$$

Aplicando o operador de perturbação, obtem-se a correção de primeira ordem para a energia, dada por

$$E_{\mathrm{MP}}^{(1)} = \left\langle \Phi^{(0)} | \hat{V} | \Phi^{(0)} \right\rangle = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij \| ij \rangle \,, \tag{1.37}$$

onde a notação de Dirac com duas barras, representa a integral

$$\langle pq||rs\rangle = \iint u_p^*(r_1)\phi_q^*(r_2)\frac{1}{r_{12}}\left[\phi_r(r_1)\phi_s(r_2) \; -\phi_s(r_1)\phi_r(r_2)\right] dr_1 dr_2 \,, \tag{1.38}$$

com a integração feita sobre todo o espaço.

A correção de segunda ordem para energia é expressa por

$$E_{\mathrm{MP}}^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} \frac{\langle ij \| ab \rangle \langle ab \| ij \rangle}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \,, \tag{1.39}$$

em que ϵ_i e ϵ_j são as energias associadas aos spin-orbitais ocupados. Já ϵ_a e ϵ_b se referem às energias dos spin-orbitais virtuais ou desocupados.

Quando a correção é truncada em segunda ordem, esta é chamada Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de Segunda Ordem, comumente abreviado por MP2. Pode-se fazer correções de maior ordem, no entanto quanto maior sua ordem, maior o custo computacional.

1.4 Método Coupled Cluster

O método *Coupled Cluster* (CC) foi proposto pela primeira vez pelos físicos Coester e Kummel, como uma forma de descrever a correlação de curto alcance entre prótons e nêutrons (COESTER; KÜMMEL, 1960). Mais tarde, Čížek desenvolveu uma abordagem similar para propriedades eletrônicas (ČÍŽEK, 1966). Atualmente, tem sido bastante empregado na obtenção de propriedades moleculares, como é o caso da energia de correlação eletrônica, devido à sua eficiência e acurácia, mas demandando um custo computacional elevado.

A ideia do *Coupled Cluster* é tratar um sistema de muitos elétrons subdividindo-o em vários aglomerados com poucos elétrons, os chamados clusters. Então, são calculadas as interações entre os elétrons de cada cluster, e em seguida, as interações entre os diferentes clusters.

Dada uma função de onda na forma de determinante de Slater, que descreve o estado fundamental de um sistema de muitos elétrons, pode-se substituir alguns dos orbitais ocupados desse determinante por orbitais virtuais, que são orbitais que não estão ocupados. Ao fazer isso, se obtém um novo determinante, que descreve um estado excitado do sistema. Se for feita a substituição de um único orbital, se tem determinantes unicamente excitados, a substituição de dois orbitais leva aos duplamente excitados e assim por diante. O objetivo então, é obter as contribuições para a energia. O operador de cluster é definido como

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + ... + \hat{T}_N, \tag{1.40}$$

onde $\hat{T}_1$ é o operador para determiantes unicamente excitados, $\hat{T}_2$ é o operador para duplamente excitadas e assim seguem até N excitações. Os operadores de cluster $\hat{T}_1$ e $\hat{T}_2$, são dados por

$$\hat{T}_1\Phi_0 \equiv \sum_a \sum_i t_i^a \Phi_i^a \tag{1.41}$$

e

$$\hat{T}_2\Phi_0 \equiv \sum_b \sum_a \sum_j \sum_i t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}\,, \tag{1.42}$$

em que t_i^a e t_{ij}^{ab}, são coeficientes chamados de amplitudes de cluster. Na notação utilizada, i e j representam os orbitais ocupados, enquanto a e b representam os orbitais virtuais. Nesse sentido, Φ_i^a é um determinante de Slater no qual o spin-orbital u_i foi substituído pelo spin-orbital u_a. Da mesma forma, Φ_{ij}^{ab} é um determinante de Slater onde houve a substituição dos spin-orbitais ocupados u_i e u_j pelos spin-orbitais virtuais u_a e u_b. Φ_0 é a função de onda Hartree-Fock normalizada do estado fundamental. Assim sendo, a função de onda *Coupled Cluster* é definida como

$$\Psi \;=\; e^{\hat{T}}\Phi_0, \tag{1.43}$$

onde Ψ é a função de onda eletrônica exata não relativística do estado fundamental. O operador $e^{\hat{T}}$, pode ser expandido em série de Taylor

$$e^{\hat{T}} \equiv\; 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!}. \tag{1.44}$$

Substituindo (1.40) em (1.44), se tem

$$\begin{aligned} e^{\hat{T}} &= 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!}\hat{T}^{\,2} + \frac{1}{3!}\hat{T}^{\,3} + \cdots \\ &= 1 + \left(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \cdots\right) + \frac{1}{2}\left(\hat{T}_1^2 + 2\hat{T}_1\hat{T}_2 + \hat{T}_2^2 + \cdots\right) + \cdots \\ &= 1 + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \tfrac{1}{3!}\hat{T}_1{}^3\right) + \cdots \end{aligned} \tag{1.45}$$

de modo que o primeiro termo retorna a própria função, o segundo termo gera os estados unicamente excitados, o terceiro termo gera os estados duplamente excitados, e assim por diante.

Se fossem utilizados todos os termos da série, a função de onda *Coupled Cluster* seria a solução exata da equação de Schrödinger. No entanto, como isso seria computacionalmente inviável, o que se faz é truncar a série em alguma ordem. Um exemplo, que inclusive será utilizado neste trabalho, é considerar *Coupled Cluster* com substituições simples e duplas (CCSD), neste caso, o operador de cluster é $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$.

Para se obter resultados cada vez mais precisos, pode-se aumentar a quantidade de termos no operador, no entanto, essa é uma das principais limitações desse método. Isso, pois como este é computacionalmente caro, não se pode considerar ordens muito elevadas. Além disso, *Coupled*

Cluster de modo geral se restringe a moléculas não muito extensas, tradicionalmente compostas de aproximadamente trinta átomos (NAGY; KÁLLAY, 2019). No entanto, vale ressaltar que esse tamanho pode variar dependendo do programa utilizado e dos recursos disponíveis para o cálculo. No caso do programa Dalton, utilizado nesse trabalho, a limitação de tamanho está bastante associada ao programa não trabalhar com nós de processamento em paralelo, o que diminui, por exemplo, a quantidade de memória que se pode alocar para o cálculo e consequentemente limitando o tamanho da molécula em estudo.

1.5 Teoria do Funcional da Densidade

Em todos métodos mostrados até o momento os cálculos são baseados na função de onda, no entanto uma outra abordagem surge com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que tem como objetivo descrever todas as propriedades de um sistema multieletrônico em termos da densidade eletrônica (LEVINE; BUSCH; SHULL, 2009). Essa perspectiva é amplamente difundida, pois para um sistema de N elétrons ocorre a troca de uma função de onda que depende de $3N$ coordenadas, por uma função escalar que depende apenas da posição, isto é, 3 coordenadas. Esta formulação pode ser aplicada a qualquer sistema de partículas interagentes sujeitas a um potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Esse potencial é chamado de "externo" pois se refere a qualquer potencial que não seja o da interação entre os próprios elétrons. Então se é aplicado um campo elétrico no sistema, o potencial devido a este será um potencial externo. Outro exemplo é o potencial gerado pelos próprios núcleos, que também é externo aos elétrons.

A Teoria do Funcional da Densidade se baseia em dois teoremas provados por Pierre Hohenberg e Walter Kohn, em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964). Esses podem ser enunciados da seguinte forma:

Primeiro Teorema: A densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental de um sistema determina de forma única o potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Visto que $V_{ext}(\mathbf{r})$ fixa o Hamiltoniano, isso implica que as propriedades de um sistema de muitas partículas são determinadas dada a densidade do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$.

Segundo Teorema: A energia de estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional de energia $E[\rho]$. Qualquer densidade diferente da densidade exata do estado fundamental conduzirá a uma energia maior.

Esse segundo teorema é importante, pois com ele Hohenberg e Kohn mostraram que para alguma densidade teste, tal que $\int \rho_{teste}\,(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = N$ com $\rho_{teste} \geq 0$, onde N é o número de elétrons, implicará que $E_0 \leq E_v[\,\rho_{teste}]$, onde E_v é a energia funcional que advém do primeiro teorema. A energia E_v calculada utilizando a densidade do estado fundamental é dada pela soma das médias da energia de atração núcleo-elétron, repulsão elétron-elétron e energia cinética

eletrônica, respectivamente escrito como

$$E_0 = E_v\left[\rho\right] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{V}_{ee}\left[\rho\right] + \bar{T}\left[\rho\right] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F\left[\rho\right] \,, \tag{1.46}$$

onde o funcional $F\left[\rho\right]$ é definido por $F\left[\rho\right] = \bar{V}_{ee}\left[\rho\right] + \bar{T}\left[\rho\right]$, que não depende do potencial externo. Isso é interessante, pois de acordo com o primeiro teorema, para uma dada densidade eletrônica o potencial externo é definido univocamente e este fixa o hamiltoniano. Portanto, como $F\left[\rho\right]$ não depende de $V_{ext}(\mathbf{r})$, então $F\left[\rho\right]$ será o mesmo para qualquer sistema com uma dada densidade $\rho(\mathbf{r})$.

1.5.1 Método de Kohn-Sham

Apesar dos teoremas de Hohenberg-Kohn dizerem que é possível obter propriedades a partir da densidade do estado fundamental, eles não oferecem um modo de realizar tal cálculo, isso pois na equação (1.46), não se sabe qual a forma do funcional $F[\rho]$. Assim, em 1965 Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) desenvolveram um formalismo prático de se obter ρ, e a partir dele se obter a energia E_0.

Nesse método, ocorre uma mudança do sistema interagente para um sistema fictício no qual os N elétrons do sistema são considerados não interagentes, estando sujeitos a um potencial externo V_s (onde o subscrito s denota o sistema não interagente). Esse potencial é projetado de modo que a densidade ρ_s associada a esse sistema fictício seja idêntica à densidade eletrônica do estado fundamental exato ($\rho = \rho_s$). Em outras palavras, a mudança para o sistema de Kohn-Sham simplifica o problema, substituindo o sistema original, no qual elétrons interagem entre si, por um conjunto equivalente de elétrons não interagentes sujeitos a um potencial externo eficaz.

Como os elétrons não são interagentes nesse novo sistema, o Hamiltoniano é dado por

$$H_s = \sum_{i=1}^{N}[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_s(\mathbf{r_i})] \equiv \sum_{i=1}^{N} h_s^{KS}, \tag{1.47}$$

onde h_s^{KS} é chamado de Hamiltoniano de Kohn-Sham. Nesse sistema, ainda são válidas as propriedades de sistemas de elétrons não interagentes, isto é, a função de onda do estado fundamental ainda é descrita por um produto antissimetrizado de spin-orbitais (determinante de Slater), que serão chamados de spin-orbitais de Kohn-Sham e denotados por

$$u_i^{KS} = \phi_i^{KS}\sigma_i \,. \tag{1.48}$$

Nessa expressão, ϕ_i^{KS} denota a parte espacial do spin-orbital e σ_i a parte de spin.

Kohn e Sham reescreveram a expressão (1.46) da seguinte forma

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho\left(\mathbf{r}_1\right)\rho\left(\mathbf{r}_2\right)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \,, \tag{1.49}$$

onde o termo $\Delta\bar{T}[\rho]$ é a diferença entre a energia cinética eletrônica média da molécula e a do sistema de referência não-interagente, que é escrita como

$$\Delta\bar{T}[\rho] = \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] = \bar{T}[\rho] + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\int (\phi_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}))^*\nabla_1^2\phi_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \tag{1.50}$$

Já o termo $\Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$ é definido como a diferença entre a energia potencial média de interação dos elétrons e a energia clássica dada pela expressão de Coulomb, que pode ser expressa por

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] = \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\,\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \tag{1.51}$$

Apesar de (1.46) e (1.49) serem maneiras equivalentes de escrever a energia, a motivação para reescrever dessa nova forma é que é possível calcular os três primeiros termos da expressão (1.49) e os dois últimos termos que não são conhecidos são definidos como

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho]. \tag{1.52}$$

Esse é o chamado Funcional de Energia de troca e correlação. Substituindo na expressão (1.49), se obtém

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\,\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho]\,. \tag{1.53}$$

Desse modo, se tem apenas um termo que não é conhecido e o que definirá a precisão dos valores obtidos será justamente quão boa é a aproximação para o termo de troca e correlação.

Para calcular os termos da expressão (1.53) é necessário encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental. Como no sistema fictício a densidade é igual a densidade exata do estado fundamental, então se tem que o quadrado da função de onda fornece tal densidade. No caso específico dos orbitais de Kohn-Sham, se tem

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^{n}\left|\phi_i^{KS}\right|^2\,, \tag{1.54}$$

Para encontrar os termos da expressão (1.53), pode-se começar substituindo o potencial $v(\mathbf{r})$ por

$$v(\mathbf{r}) = -\sum_{\alpha}\frac{Z_\alpha}{r}\,, \tag{1.55}$$

que é a expressão para o potencial de interação entre o núcleo e o elétron.

Portanto, a expressão para a energia fica dada por

$$\begin{aligned} E_0 = -\sum_{\alpha} Z_\alpha \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1\alpha}}d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\int (\phi_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r_1}))^*\nabla_1^2\phi_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r_1})d\mathbf{r_1} \\ +\frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\,\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho]. \end{aligned} \tag{1.56}$$

O teorema variacional de Hohenberg–Kohn diz que se pode variar ρ para se minimizar a energia. Do mesmo modo, se pode variar ϕ_i^{KS} para se obter a densidade, que são relacionados pela equação (1.54). Assim como no caso Hartree-Fock, pode-se mostrar (PARR; GADRE; BARTOLOTTI, 1979) que os orbitais ortonormais que minimizam a expressão (1.56) satisfazem a seguinte equação

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{xc}(\mathbf{r}_1)\right] \phi_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i^{\mathrm{KS}} \phi_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}_1), \tag{1.57}$$

onde o potencial de troca e correlação v_{xc} é obtido de uma derivada funcional da energia de troca e correlação

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \tag{1.58}$$

1.5.2 O Funcional de troca e correlação

Nesse momento, o único termo que ainda não é conhecido é a energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, e por consequência $v_{xc}(\mathbf{r})$, também é desconhecido. Para esse termo é necessário fazer uma aproximação e ao longo dos anos surgiram vários modelos de funcionais, sendo alguns empíricos e outros não. Os funcionais empíricos advêm da parametrização baseada em dados experimentais, onde se coletam dados e a partir deles se cria uma aproximação. Já os não empíricos, são oriundos de restrições físicas do sistema. Ainda existem os chamados semiempíricos, que são combinações entre os dois anteriores.

Um primeiro modelo para o funcional se baseia no fato de que Hohenberg e Kohn mostraram que se ρ varia lentamente com a posição, de forma que se pode escrever $E_{xc}[\rho]$ como

$$E_{xc}^{\mathrm{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r}, \tag{1.59}$$

onde $\varepsilon_{xc}(\rho)$ é a soma da energia de troca e correlação por elétron para um gás homogêneo de elétrons com densidade ρ. O sobrescrito no funcional da energia advém de: Aproximação de Densidade Local (Local-Density Approximation, LDA). Essa nomenclatura se deve a ideia de que a energia depende apenas da densidade eletrônica local (em cada ponto do espaço).

Fazendo a derivada funcional da energia se obtém o potencial de troca e correlação

$$v_{xc}^{\mathrm{LDA}} = \frac{\delta E_{xc}^{\mathrm{LDA}}}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}[\rho]}{\partial \rho}\,. \tag{1.60}$$

Uma consideração a ser feita é que se pode escrever a energia de troca e correlação como a soma da energia de troca com a energia de correlação, isto é:

$$E_{xc} = E_x + E_c\,. \tag{1.61}$$

E assim como no método Hartree-Fock, similar à equação (1.13), trocando os orbitais de Hartree-Fock pelos orbitais de Kohn-Sham, se pode obter a energia de troca para uma molécula de

camada fechada pela expressão

$$E_x \equiv -\frac{1}{4}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\iint \phi_q^*(\mathbf{r}_2)\phi_p^*(\mathbf{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\phi_p(\mathbf{r}_2)\phi_q(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\,. \tag{1.62}$$

O fator 1/4 se deve ao fato de que em (1.16) a soma era feita sobre os orbitais indo até $N/2$, mas nesse caso a soma é feita sobre os elétrons e indo até N, o que resulta em quatro vezes mais termos.

Outro modelo que é uma correção do primeiro é a Aproximação de Densidade de Spin Local (local-spin-density approximation, LSDA), que diferente do LDA considera que pares de elétrons com spins diferentes podem ter diferentes orbitais espaciais de Kohn-Sham, isto é, $\phi_{i\alpha}^{KS}$ e $\phi_{i\beta}^{KS}$.

Os dois funcionais citados, são modelados a partir de um gás de elétrons uniforme, e devido a isso são apropriados apenas quando ρ varia devagar com a posição. Uma forma de adicionar o gradiente da densidade é a chamada Aproximação de Gradiente Generalizada (generalized-gradient approximation, GGA), em que o funcional da energia é expresso por

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha,\rho^\beta] = \int f[\rho^\alpha(\boldsymbol{r}),\rho^\beta(\boldsymbol{r}),\nabla\rho^\alpha(\boldsymbol{r}),\nabla\rho^\beta(\boldsymbol{r})]d\boldsymbol{r}\,, \tag{1.63}$$

em que ρ^α e ρ^β são as densidades de elétrons com spin para cima ou spin para baixo, respectivamente.

Um dos pesquisadores que teve grande importancia no desenvolvimento de funcionais foi o físico-químico alemão Alxel Becke. Um dos funcionais propostos por ele que teve bastante visibilidade foi o B88 (B de Becke e 88 por ter sido publicado em 1988), que visava corrigir a falha de outros funcionais em reproduzir o comportamento assintótico da energia de troca (BECKE, 1988).

Outro funcional também proposto em 1988 é o LYP (LEE; YANG; PARR, 1988), que leva os nomes dos seus idealizadores Chengteh Lee, Weitao Yang e Robert G. Parr. Este é um funcional da densidade eletrônica e de um Laplaciano da matriz de densidade de Hartree-Fock de segunda ordem. Essa fórmula foi desenvolvida a partir da energia de correlação de Colle-Salvetti (COLLE; SALVETTI, 1975) e foi transformada em um funcional da densidade eletrônica, permitindo uma abordagem baseada em densidade para o cálculo da energia de correlação.

Uma classe de funcionais amplamente utilizados são os híbridos, que recebem esse nome pois são uma mistura de diferentes funcionais visando obter os melhores resultados, onde em geral tenta se aproximar dos valores obtidos experimentalmente. Nesse caso, há uma mistura do funcional de troca Hartree-Fock, obtido da mesma forma que em (1.62), combinando às energias de troca e correlação obtidas via GGA. Um dos mais populares é o B3LYP (BECKE, 1992) que também foi proposto por Becke e é uma combinação dos funcionais já citados B88 e LYP, além de uma parte de Densidade Local de Spin e outra que envolve o gradiente. No artigo

original onde este é proposto é dito que descreve incrivelmente bem energias de atomização experimentais. Sua descrição é dada por

$$E_{xc}^{\mathrm{B3LYP}} = (1 - a_0 - a_x)\, E_x^{\mathrm{LSDA}} + a_0 E_x^{\mathrm{HF}} + a_x E_x^{\mathrm{B88}} + (1 - a_c)\, E_c^{\mathrm{VWN}} + a_c E_c^{\mathrm{LYP}}\,, \quad (1.64)$$

onde os parâmetros a_0, a_x e a_c são escolhidos de modo que os valores sejam os mais próximos dos resultados obtidos experimentalmente. Assim se tem $a_0 = 0{,}20$, $a_x = 0{,}72$ e $a_c = 0{,}81$, resultando em

$$E_{xc}^{\mathrm{B3LYP}} = 0{,}08 E_x^{\mathrm{LSDA}} + 0{,}20 E_x^{\mathrm{HF}} + 0{,}72 E_x^{\mathrm{B88}} + 0{,}19 E_c^{\mathrm{VWN}} + 0{,}81 E_c^{\mathrm{LYP}}\,. \quad (1.65)$$

Uma correção desse funcional é o chamado CAM-B3LYP, proposto por (YANAI; TEW; HANDY, 2004) e que será utilizado nesse trabalho. Esse é uma junção das qualidades do funcional B3LYP com uma correção de longo alcance (TAWADA *et al.*, 2004), que é especialmente interessante na descrição de estados excitados. Tal funcional é uma boa opção por conseguir descrever com boa precisão energias de atomização e ter bom desempenho para excitações do sistema, isso sem um grande custo computacional. Outro problema em que esse funcional apresenta bons resultados é para o cálculo de hiperpolarizabilidade, especialmente no caso de moléculas grandes (ZHONG *et al.*, 2013).

Por último, uma das classes de funcionais mais recentemente propostas são os funcionais Minnesota, que recebe esse nome devido ao seus idealizadores serem da Universidade de Minnesota. Esse conjunto de funcionais é do tipo híbrido e sua primeira aparição foi em 2005 com o funcional M05 (ZHAO; SCHULTZ; TRUHLAR, 2005), que adiciona a densidade de energia cinética aos funcionais de troca e correlação e ainda remove os efeitos de autocorrelação, apresentando bons resultados para ligações organometálicas, ligações não metálicas, cinética termoquímica e interações não covalentes. No ano seguinte foi proposto um funcional da mesma família chamado de M05-2X (ZHAO; TRUHLAR, 2006), onde o 2X indica que esse novo funcional tem um peso duas vezes maior para o termo de troca de Hartree-Fock (esse termo é o mesmo que aparece no B3LYP). Esse grupo de pesquisadores ainda criou novos funcionais visando melhorar os resultados obtidos pelos anteriores, como o M06, M06-2X, M08 e assim por diante. Vale ressaltar que o M06-2X é reconhecido como um funcional que fornece bons resultados para hiperpolarizabilidades (ZHONG; XU; SU, 2016).

1.6 Hiperpolarizabilidade

Existem diversos efeitos que aparecem quando se incide luz em um material, podendo gerar oscilações de carga e distribuições de correntes induzidas, e estes acarretam no espalhamento da luz na matéria. A contribuição dominante ao se tratar o espalhamento é a oscilação do momento de dipolo $\mu(t)$ (BUCKINGHAM, 1979). Em uma primeira abordagem, considera-se que $\mu(t)$

depende linearmente do campo elétrico, isto é

$$\mu_i(t) = \mu_i^{(0)} + \alpha_{ij} E_j(t)\,, \tag{1.66}$$

onde $\mu_i^{(0)}$ é o momento de dipolo permanente e α_{ij} é a chamada polarizabilidade, que é um tensor de segunda ordem que depende de ω, a frequência angular da onda incidente. A polarizabilidade mensura quão fácil um dipolo é induzido em uma molécula quando um campo elétrico é aplicado. O momento de dipolo permanente é uma contribuição para o momento de dipolo total que é intrínseca à molécula, isto é, ela permanece mesmo na ausência de um campo elétrico externo.

Para moléculas, o tensor polarizabilidade α_{ij} é uma matriz simétrica, ou seja, existem no máximo 6 componentes independentes (α_{xx}, α_{xy},α_{xz}, α_{yy}, α_{yz}, α_{zz}). No entanto, a grandeza que geralmente é medida em laboratório é a polarizabilidade isotrópica, também chamada de polarizabilidade média. Esta é definida como

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}). \tag{1.67}$$

Em várias situações, a equação (1.66) não é adequada para tratar o problema, como é o caso da geração de segundo harmônico, rotação óptica ou campos elétricos muito intensos. Diante disso, é necessário estender a equação (1.66), fazendo com que ela deixe de ser linear, tomando a seguinte forma

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2}\beta_{ijk} E_i E_j + \frac{1}{6}\gamma_{ijkl} E_i E_j E_k + \ldots. \tag{1.68}$$

em que $\mu_i^{(0)}$ é o momento de dipolo permanente e α_{ij} é a polarizabilidade, assim como em (1.66). Já β_{ijk} é a chamada primeira hiperpolarizabilidade, esse nome advém do fato de ser o primeiro termo de polarizabilidade que não é linear. O γ_{ijkl} é chamado de segunda hiperpolarizabilidade.

As unidades da polarizabilidade, primeira hiperpolarizabilidade e segunda hiperpolarizabilidade no Sistema Internacional são, respectivamente, $C^2m^2J^{-1}$, $C^3m^3J^{-2}$ e $C^4m^4J^{-3}$, no entanto é mais comum, utilizar unidades atômicas (a.u.). A polarizabilidade em unidades atômicas é dada por

$$[\alpha] = \frac{e^2 a_0^2}{E_h^2} = 1{,}64878 \cdot 10^{-41} \quad C^2m^2J^{-1}\,, \tag{1.69}$$

onde e é a carga elementar, a_0 é o raio de Bohr e E_h é a unidade atômica de energia ou hartree, definida em (1.2). Já a primeira e segunda hiperpolarizabilidade ficam dadas, respectivamente, por

$$[\beta] = \frac{e^3 a_0^3}{E_h^2} = 3{,}20636 \cdot 10^{-53} \quad C^3m^3J^{-2} \tag{1.70}$$

e

$$[\gamma] = \frac{e^4 a_0^4}{E_h^2} = 6{,}23538 \cdot 10^{-65} \quad C^4m^4J^{-3}. \tag{1.71}$$

Vale ressaltar que a primeira hiperpolarizabilidade é um tensor de terceira ordem, ou seja, com 27 componentes. Assim como no caso da polarizabilidade, pode-se definir as hiperpolarizabilidades isotrópicas, ou médias. Essas também são as grandezas que na maioria das

vezes são medidas no laboratório. A primeira hiperpolarizabilidade isotrópica é definida como a componente paralela ao dipolo induzido, expressa por

$$\beta_{\|} = \sum_{i=x,y,z} \frac{\mu_i \beta_i}{||\mu||} \,, \tag{1.72}$$

onde μ é o momento de dipolo e

$$\beta_i = \sum_{j=x,\,y,\,z} \frac{\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}}{5} \,. \tag{1.73}$$

A segunda hiperpolarizabilidade média é dada por

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{15} \sum_{ij} (\gamma_{iijj} + \gamma_{ijij} + \gamma_{ijji}) \,. \tag{1.74}$$

2

Resultados

Coupled Cluster é um método muito utilizado como referência no cálculo de propriedades moleculares. No entanto, a precisão oferecida por essa abordagem vem atrelada a um elevado custo computacional, o que por diversas vezes inviabiliza o cálculo para moléculas maiores. Uma maneira de contornar esse problema é buscar alternativas que ofereçam bons resultados, isto é, se aproxime dos valores obtidos via Coupled Cluster, mas sem uma demanda computacional exacerbada.

A Teoria do Funcional da Densidade é uma boa alternativa para obtenção de propriedades de moléculas. Isso, pois existem diversos funcionais que são construídos para oferecer bons resultados para determinados sistemas, além de não exigir um custo de processamento excessivo. Como existe uma variedade de funcionais e alguns podem fornecer melhores resultados para o estudo de determinadas propriedades de interesse, é válido verificar qual o melhor funcional para a molécula e propriedade em questão.

Outra alternativa para o cálculo de propriedades é o Método de Perturbação de Segunda Ordem (MP2). Em geral, este apresenta resultados mais confiáveis que DFT, já que depende de menos fatores, por exemplo, DFT pode fornecer diferentes resultados para um mesmo conjunto de funções base, pois também há a necessidade da escolha de um funcional. No entanto, MP2 tem uma maior demanda de processamento, sendo uma opção intermediária entre a Teoria do Funcional da Densidade e Coupled Cluster.

2.1 Escolha do funcional

A para-nitroanilina apresenta propriedades ópticas não lineares que são amplamente estudadas (REIS; PAPADOPOULOS; GRZYBOWSKI, 2006). Como Wazzam demonstra em uma publicação recente (WAZZAN, 2020), a introdução de uma ponte π-conjugada $(CH = CH)_n$ entre o anel fenil em um dos terminais, NO_2 ou NH_2, pode aumentar em muito a primeira

hiperpolarizabilidade. Essa ponte introduzida será chamada de unidade, então para se referir a adição entre o anel fenil e o NO_2 será dito adição de uma, duas ou três unidades no lado do NO_2. Da mesma forma, para se referir a adição entre o anel e o NH_2 será dito adição de uma, duas ou três unidades no lado do NH_2. A notação 1-NO_2, significa que foi adicionada uma unidade no lado do NO_2, assim como 2-NO_2 são a adição de duas unidades e assim por diante. A mesma notação é válida para o NH_2. No conjunto de moléculas é mostrado na Figura 1.

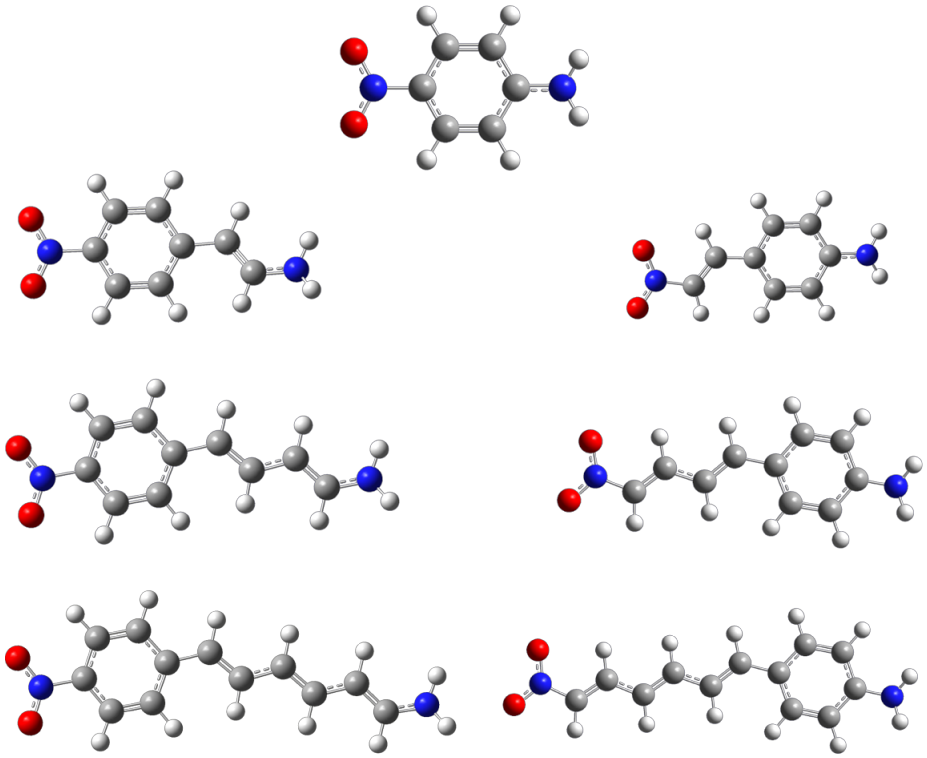

Figura 1 – A molécula no centro é a para-nitroanilina sem adição, a coluna da esquerda contém adição de unidades no lado do NH_2 e a coluna da direita adição no lado do NO_2.

Os conjuntos de funções base utilizados foram 6-31+G(p), 6-31++G(p), 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p) e 6-311++G(2d,2p). Dado que Coupled Cluster é a referência para os valores de hiperpolarizabilidade, inicialmente foram realizados cálculos CCSD para o maior conjunto de moléculas e o maior conjunto de funções base viável para a computação. O maior sistema para o qual foi possível realizar os cálculos foi com a adição de uma unidade, tanto do lado do NH_2, como do lado do NO_2. Isso, com o conjunto de base 6-31++G(p), que foi o maior possível.

MP2 e DFT não apresentaram restrições quanto aos tamanhos dos conjuntos de funções base utilizados. No contexto da DFT foram usados três diferentes funcionais, estes são: CAM-B3LYP, M06-2X e M05-2X. Uma consideração deve ser feita aos funcionais B3LYP e LC-BLYP, que foram testados, mas não aparecem nesse trabalho porque seus resultados são muito discrepantes, isto é, com erros muito elevados.

Na obtenção de dados, foram realizadas duas abordagens. A primeira foi otimizar a geometria de todo o conjunto de moléculas utilizando um determinado funcional, nesse caso

CAM-B3LYP; então com a geometria otimizada se calculou as hiperpolarizabilidades usando todos os métodos e funcionais. A segunda abordagem foi otimizar a geometria e calcular as propriedades utilizando o mesmo funcional. Por exemplo, se foi otimizado com M06-2X, então a hiperpolarizabilidade também foi calculada usando esse funcional.

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos para a primeira abordagem, onde o erro em cada caso foi calculado em comparação com Coupled Cluster. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos para a segunda abordagem considerando o conjunto de moléculas para o qual Coupled Cluster é viável. Como todas as tabelas serão para $\beta_{\|}$, nos cabeçalhos serão indicados apenas os funcionais e métodos utilizados.

Tabela 1 – Hiperpolarizabilidade (a.u.) calculada com o conjunto de funções base 6-31++G(d) e geometria otimizada usando o funcional CAM-B3LYP

	CAM-B3LYP	M06-2X	M05-2X	MP2	CCSD
1-NO_2	2639	2571	2559	3133	2884
erro (%)	8	11	11	9	-
0	871	810	827	1017	1011
erro (%)	14	20	18	1	-
1-NH_2	2462	2408	2436	2719	2523
erro (%)	2	5	3	8	-

Tabela 2 – Hiperpolarizabilidade (a.u.) calculada com o conjunto de funções base 6-31++G(d) e geometria otimizada com cada método ou funcional

	CAM-B3LYP	M06-2X	M05-2X	MP2	CCSD
1-NO_2	2639	2466	2478	3295	2670
erro (%)	1	8	7	23	-
0	871	770	795	1029	938
erro (%)	7	18	15	10	-
1-NH_2	2462	2249	2318	2325	1898
erro (%)	30	18	22	22	-

Com base nessas duas tabelas de dados, é possível concluir que MP2 e DFT são capazes de calcular de maneira satisfatória a hiperpolarizabilidade, com erros relativamente pequenos em comparação com o método CCSD. O funcional CAM-B3LYP, em particular, se destacou por sua consistência, aproximando-se do valor obtido pelo método mais preciso em ambos os casos. Apenas uma ressalva deve ser feita no valor da hiperpolarizabilidade da molécula adicionada de uma unidade no lado do NH_2, na segunda abordagem. Isso, pois há uma discrepância de todos os valores quando comparados aos CCSD, o que se deve principalmente ao fato que houve uma mudança significativa na geometria quando feita a reotimização utilizando Coupled Cluster.

Após a verificação de que DFT consegue reproduzir os resultados obtidos via CCSD com boa precisão, se expandiu os conjuntos de funções base, isto é, foi calculada a hiperpolarizabilidade com conjuntos de funções base maiores. Por simplicidade serão abordados apenas os

resultados obtidos com o maior conjunto, 6-311++G(2d,2p). No entanto, os outros resultados são apresentados no Apêndice A.

Como para conjuntos de funções base maiores não há como calcular a hiperpolarizabilidade utilizando o método Coupled Cluster, MP2 foi usado como referência, já que em consenso geral ele apresenta resultados mais confiáveis. Novamente as duas abordagens foram usadas. Para o cálculo utilizando a mesma geometria otimizada com o funcional CAM-B3LYP, se obteve os dados contidos na Tabela 3. Os valores obtidos de acordo com a segunda abordagem estão expostos na Tabela 4.

Tabela 3 – Hiperpolarizabilidade (a.u.) calculada com o conjunto de funções base 6-311++G(2d,2p) e geometria otimizada usando o funcional CAM-B3LYP.

	CAM-B3LYP	M06-2X	M05-2X	MP2
3-NO_2	9854	9958	9958	11441
erro (%)	14	13	13	-
2-NO_2	5413	5380	5304	6426
erro (%)	16	16	17	-
1-NO_2	2489	2417	2407	2998
erro (%)	17	19	20	-
0	805	750	765	942
erro (%)	15	20	19	-
1-NH_2	2311	2250	2276	2551
erro (%)	9	12	11	-
2-NH_2	5079	5093	5103	5563
erro (%)	9	8	8	-
3-NH_2	9222	9447	9424	9854
erro (%)	6	4	4	-

Novamente se pode perceber que o cálculo a partir do funcional CAM-B3LYP apresentou maior consistência, onde em ambos os casos apresentou menor erro percentual. Mas vale ressaltar que para propósitos gerais todos os resultados se apresentaram bastante similares, com CAM-B3LYP tendo uma pequena vantagens sobre os outros funcionais.

Em síntese, com base nos dados analisados, percebe-se que DFT consegue se aproximar satisfatoriamente dos resultados obtidos pelos métodos MP2 e Coupled Cluster que têm maior precisão. Isso é de grande interesse devido ao alto custo computacional de CCSD, já que não seria possível calcular com esse método as propriedades de interesse para todo o conjunto de moléculas analisado. Ademais, é importante destacar que o tempo de execução de trabalho com DFT é significativamente menor que com CCSD e MP2. Tal característica se mostra extremamente útil, especialmente em projetos que envolvem grandes moléculas.

O funcional CAM-B3LYP apresentou maior consistência dentre os analisados, isto é, em todos os casos os erros quando comparados com os resultados mais precisos não variou muito. Quando comparado com os outros funcionais, em geral apresentou erro um pouco menor, sendo

indicado como principal escolha para a sequência desse trabalho.

Tabela 4 – Hiperpolarizabilidade (a.u.) calculada com o conjunto de funções base 6-311++G(2d,2p) e geometria otimizada com cada método ou funcional.

	CAM-B3LYP	M06-2X	M05-2X	MP2
3-NO_2	9854	9091	9136	11809
erro (%)	17	23	23	-
2-NO_2	5413	4942	4881	6382
erro (%)	15	23	24	-
1-NO_2	2489	2212	2219	2853
erro (%)	13	22	22	-
0	805	681	698	892
erro (%)	10	24	22	-
1-NH_2	2311	2016	2067	2333
erro (%)	1	14	11	-
2-NH_2	5079	4644	4718	5632
erro (%)	10	18	16	-
3-NH_2	9222	8617	8728	10435
erro (%)	12	17	16	-

2.2 Substituições visando grandes respostas não lineares

Considerando que a para-nitroanilina demonstra notáveis respostas ópticas não lineares, partiu-se dela na tentativa de obter novas moléculas com propriedades promissoras. O objetivo era propor substituições ou inclusões de átomos alcalinos ou alcalinos terrosos visando obter grandes valores de hiperpolarizabilidade. Foram feitos diversos testes, com diferentes átomos alcalinos e alcalinos terrosos e com diferentes configurações das moléculas, isto é, substituindo em átomos diferentes ou adicionando em locais diferentes da molécula. Dentre todas as possibilidades, duas moléculas se destacaram e estão expostas nesse trabalho.

A primeira molécula é uma para-nitroanilina adicionada de três unidades no lado do NH_2, onde na extremidade do NO_2 foram adicionados dois átomos de lítio, um em cada oxigênio. Já na outra extremidade foram retirados os dois hidrogênios do NH_2 e adicionado um berílio ligado ao nitrogênio. Essa molécula será referenciada nesse trabalho como 2Li-Oxi, e é mostrada na Figura 2.

A segunda molécula também é uma para-nitroanilina adicionada de três unidades no lado do NH_2, mas nessa os dois lítios são ligados no anel aromático subtituindo hidrogênios. O berílio continua ligado no nitrogênio, como mostrado na Figura 3. Embora um dos lítios também esteja ligado a um oxigênio, por simplicidade, essa molécula será referenciada como 2Li-Aro.

Vale destacar que apesar de ter sido utilizado lítio e berílio, poderiam ter sido utilizados diferentes átomos alcalinos. Por exemplo, poderia ter sido utilizado lítio nas duas extremidades

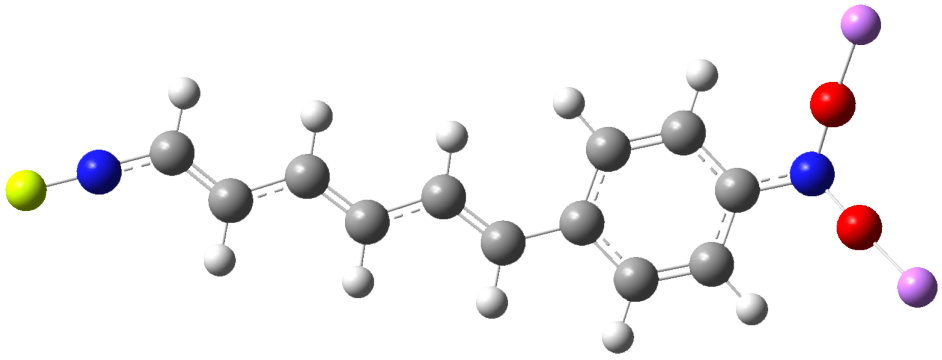

Figura 2 – 2Li-Oxi: para-nitroanilina adicionada de três unidades no lado do NH_2, onde foram adicionados dois átomos de lítio, um em cada oxigênio, e os dois átomos de hidrogênio do NH_2 foram substituídos por um berílio.

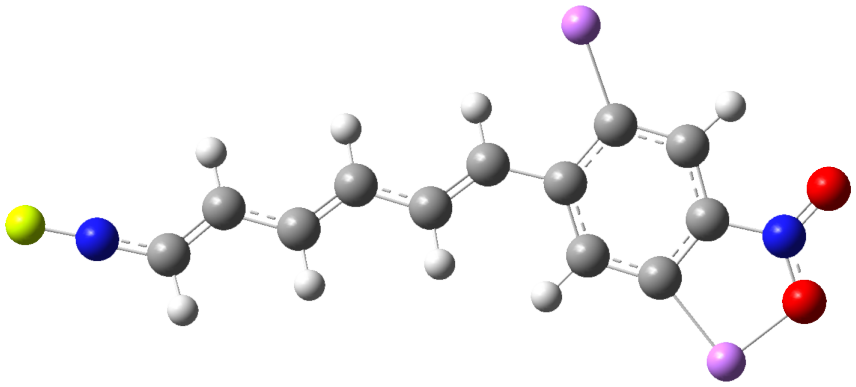

Figura 3 – 2Li-Aro: para-nitroanilina adicionada de três unidades no lado do NH_2, onde foram adicionados dois átomos de lítio no anel aromático, e os dois átomos de hidrogênio do NH_2 foram substituídos por um berílio.

das moléculas, no entanto, nesse caso o sistema teria número ímpar de elétrons e consequentemente teríamos um problema de camada aberta, que por enquanto será evitado, pois exige uma complexidade matemática maior.

Os cálculos de hiperpolarizabilidade foram realizados incialmente com conjuntos de base Pople, pois esses já tinham sido empregados no estudo de funcionais. Foram utilizados os conjuntos 6-311++G(d,p), 6-311++G(2d,2p), 6-311++G(3df,3pd). Os valores obtidos são mostrados na Tabela 5. O que foi possível perceber é que para a molécula 2Li-Oxi, conforme se aumentava o tamanho do conjunto de funções base, o valor da hiperpolarizabilidade diminuía muito, indicando que conjuntos de funções base tipo Pople não são adequados para calcular a hiperpolarizabilidade dessa molécula. Já para a molécula 2Li-Aro aconteceu o contrário, conforme se aumentava o conjunto de funções base, a hiperpolarizabilidade aumentava, também havendo grandes variações entre os valores obtidos.

Esses conjuntos de base Pople utilizados, já são bastante extensos e mesmo assim a hiperpolarizabilidade não estabilizou, o que sugere a necessidade não apenas de conjuntos maiores, mas também otimizados para tratar sistemas mais complicados, como é o caso de

Tabela 5 – Valores de hiperpolarizabilidade (a.u.) para diferentes conjuntos de funções base tipo Pople.

	Hiperpolarizabilidade (a.u.)
2Li-Oxi	
6-311++G(d,p)	2,91 $\times 10^5$
6-311++G(2d,2p)	1,89 $\times 10^5$
6-311++G(3df,3pd)	1,63 $\times 10^5$
2Li-Aro	
6-311++G(d,p)	9,46 $\times 10^4$
6-311++G(2d,2p)	1,34 $\times 10^5$
6-311++G(3df,3pd)	1,51 $\times 10^5$

moléculas com elétrons difusos que estão sendo investigadas. Desse modo, foram realizados testes com conjuntos do tipo aug-cc-pVnZ, que são reconhecidos por fornecer bons resultados para o tipo de problema abordado nesse trabalho (SILVEIRA *et al.*, 2015). Foram utilizados os conjuntos aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 6. Nesse caso, ao contrário dos conjuntos de base Pople, principalmente os resultados obtidos com aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ, foram bastante próximos um do outro, indicando que esses conjuntos são adequados para descrever as hiperpolarizabilidades das moléculas analisadas.

Tabela 6 – Valores de hiperpolarizabilidade (a.u.) para diferentes conjuntos de funções base tipo aug-cc-pVnZ.

	Hiperpolarizabilidade (a.u.)
2Li-Oxi	
aug-cc-pVDZ	1,60 $\times 10^5$
aug-cc-pVTZ	1,79 $\times 10^5$
aug-cc-pVQZ	1,80 $\times 10^5$
2Li-Aro	
aug-cc-pVDZ	1,57 $\times 10^5$
aug-cc-pVTZ	1,32 $\times 10^5$
aug-cc-pVQZ	1,34 $\times 10^5$

A partir da análise feita das duas famílias de conjuntos de funções base, é notável que os conjuntos do tipo aug-cc-pVnZ, apresentam menos variações em seus valores, indicando que esses conjuntos descrevem melhor os sistemas de interesse. Dentre os três conjuntos testados foi escolhido o aug-cc-pVTZ para os cálculos adiante por se aproximar do valor obtido pelo maior conjunto, mas sem demandar um custo computacional tão elevado, já que o conjunto aug-cc-pVQZ utiliza quase o dobro de funções para retornar um valor bastante próximo do que é obtido pelo aug-cc-pVTZ. As geometrias das moléculas apresentadas nas Figuras 2 e 3 foram otimizadas com o conjunto de funções base aug-cc-pVTZ. Foi tomado o cuidado de verificar que as geometrias otimizadas correspondem a frequências vibracionais reais. Este é um ponto

importante, pois se existissem frequências complexas, significaria que a otimização da molécula não retornou a configuração de mínima energia, no entanto não é o caso das moléculas estudadas.

Pode-se perceber a partir dos dados obtidos, que o valores da hiperpolarizabilidade para as duas moléculas são bastante elevados em comparação com todas as para-nitroanilinas com pontes adicionadas da seção anterior. A hiperpolarizabilidade no caso da 2Li-Oxi é em torno de 18 vezes maior quando comparada com a para-nitroanilina adicionada de três unidades no lado do NH_2. Já no caso da 2Li-Aro a hiperpolarizabilidade é por volta de 13 vezes maior quando comparada com a molécula original.

A energia de dissociação refere-se à quantidade de energia necessária para dissociar um ou mais átomos de uma molécula. Esta é uma grandeza importante porque se a energia da molécula completa for maior que a da molécula dissociada, significa que sua formação não é favorável, e consequentemente ela é instável. Um cenário semelhante acontece quando a energia de dissociação é muito baixa, pois nesse caso, com uma pequena perturbação (como uma variação na temperatura do ambiente) o sistema poderia se dissociar. As energias de dissociação ao se retirar o átomo de berílio ou os dois átomos de lítio das moléculas estudadas são definidas como

$$E_{dis}(Be) = E(\mathrm{H_{10}C_{12}N_2O_2Li_2}) + E(\mathrm{Be}) - E(\mathrm{H_{10}C_{12}N_2O_2Li_2Be}) \tag{2.1}$$

e

$$E_{dis}(2Li) = E(\mathrm{H_{10}C_{12}N_2O_2Be}) + 2E(\mathrm{Li}) - E(\mathrm{H_{10}C_{12}N_2O_2Li_2Be})\,. \tag{2.2}$$

Na equação (2.1) o primeiro termo se refere à energia da molécula sem o berílio, o segundo termo é a energia apenas do berilio e o terceiro termo é a energia da molécula completa. Já na equação (2.2), o primeiro termo se refere à energia da molécula sem os dois átomos de lítio, o segundo termo é a energia dos dois lítios (o fator dois se deve ao fato de ser retirado dois átomos de lítio) e o último termo é a energia da molécula completa.

Para verificar se as moléculas são estáveis, inicialmente se calculou a energia de dissociação dos átomos adicionados à molécula original. Para o cálculo da energia foram realizadas duas abordagens. Na primeira abordagem retira-se os dois lítios ou o berílio, calcula-se a energia da molécula completa e de cada parte separada, sem fazer reotimização de geometria, e por fim são calculadas as diferenças de energia motradas nas equações (2.1) e (2.2). A configuração da molécula onde não há reotimização é chamada *rígida*.

Na segunda abordagem é feito o mesmo processo de se retirar os dois átomos de lítio ou o berílio, no entanto é feita a reotimização de geometria da molécula sem o berílio ou sem os lítios antes de se calcular a diferença de energia. A configuração da molécula onde é feita a reotimização é chamada de *relaxada*.

Poderia ter sido feita uma terceira abordagem levando em conta o erro de superposição dos conjuntos de funções base. Esse erro surge quando o conjunto de funções base é insuficiente para descrever o sistema, especialmente no caso de interações de longo alcance, onde é necessário

adicionar funções difusas para descrever o problema adequadamente. Isso ocorre, pois o conjunto base localizado dos átomos retirados pode atuar como funções difusas para os elétrons que sobraram na molécula e vice-versa. No entanto, se o conjunto for suficiente para descrever bem a molécula, essa correção se torna desnecessária ou é muito pequena como Oliveira e colaboradores mostraram (OLIVEIRA *et al.*, 2018). Por este motivo, essa abordagem não será tratada neste trabalho. As energias de dissociação para as duas moléculas são mostradas nas Tabelas 8 e 9, tanto para o caso rígido, como para o relaxado.

Tabela 7 – Energias de dissociação para lítio e berílio para Molécula 2Li-Oxi

	hartree	kcal/mol
2Li (rigido)	0,325	204
Be (rigido)	0,138	87
2Li (relaxado)	0,280	176
Be (relaxado)	0,064	41

Tabela 8 – Energias de dissociação para lítio e berílio para 2Li-Aro

	hartree	kcal/mol
2Li (rigido)	0,208	130
Be (rigido)	0,129	81
2Li (relaxado)	0,133	84
Be (relaxado)	0,062	39

Os valores mostrados nas tabelas indicam que a adição do lítio e do berílio são energeticamente favoráveis, ou seja, ao menos do ponto de vista energético a molécula seria mais estável com os átomos adicionados. Mesmo que a adição dos átomos seja favorável, se a energia fosse muito pequena, implicaria em uma baixa estabilidade, pois com alguma perturbação o sistema poderia se dissociar. No entanto, este não é o caso, já que os valores para a energia de dissociação são bastante elevados, por exemplo quando comparado com o trabalho de Oliveira e colaboradores, que calcularam a energia de dissociação de átomos de lítio na piridazina (OLIVEIRA *et al.*, 2018), e obtiveram uma energia de $88{,}1$ kcal/mol para a configuração rígida. Já para o caso relaxado foi obtida uma energia de energia $74{,}0$ kcal/mol. Para ambas as moléculas abordadas neste trabalho as energias de dissociação são da mesma ordem de grandeza ou superiores.

Outro ponto importante é que nenhuma das duas moléculas apresentaram valores baixos para frequências de vibração associadas a estiramento. Este é um ponto importante, pois frequências muito baixas associadas a estiramento significam que o poço de energia potencial é muito raso, o que implica que as ligações dos átomos estirados estão mais suscetíveis a serem quebradas, já que não estão fortemente ligados à molécula.

Agora, é interessante entender o motivo desses grandes valores de hiperpolarizabilidade. A primeira suposição se baseia no fato de que sistemas dopados com metais alcalinos e alcalinos terrosos, que é o caso das moléculas abordadas, podem formar *electrides* (XU *et al.*, 2009) e *alkalides* (HU *et al.*, 2010), que apresentam grandes valores para propriedades ópticas não lineares. Uma forma de verificar esse fato é analisando os orbitais moleculares e perceber como os elétrons se distribuem em torno dos átomos. No caso de um *electride*, deve haver um orbital em um sítio onde não existem átomos. Já para o *alkalide* deve haver um orbital molecular maior ao redor do átomo alcalino que recebeu o elétron, indicando que existe um elétron difuso no seu entorno.

A Figura 4 mostra os orbitais HOMO (mais alto orbital molecular ocupado) para ambas as moléculas propostas e também para a molécula original: a) 2Li-Oxi; b) 2Li-Aro e c) para-nitroanilina adicionada de três unidades do lado do NH_2.

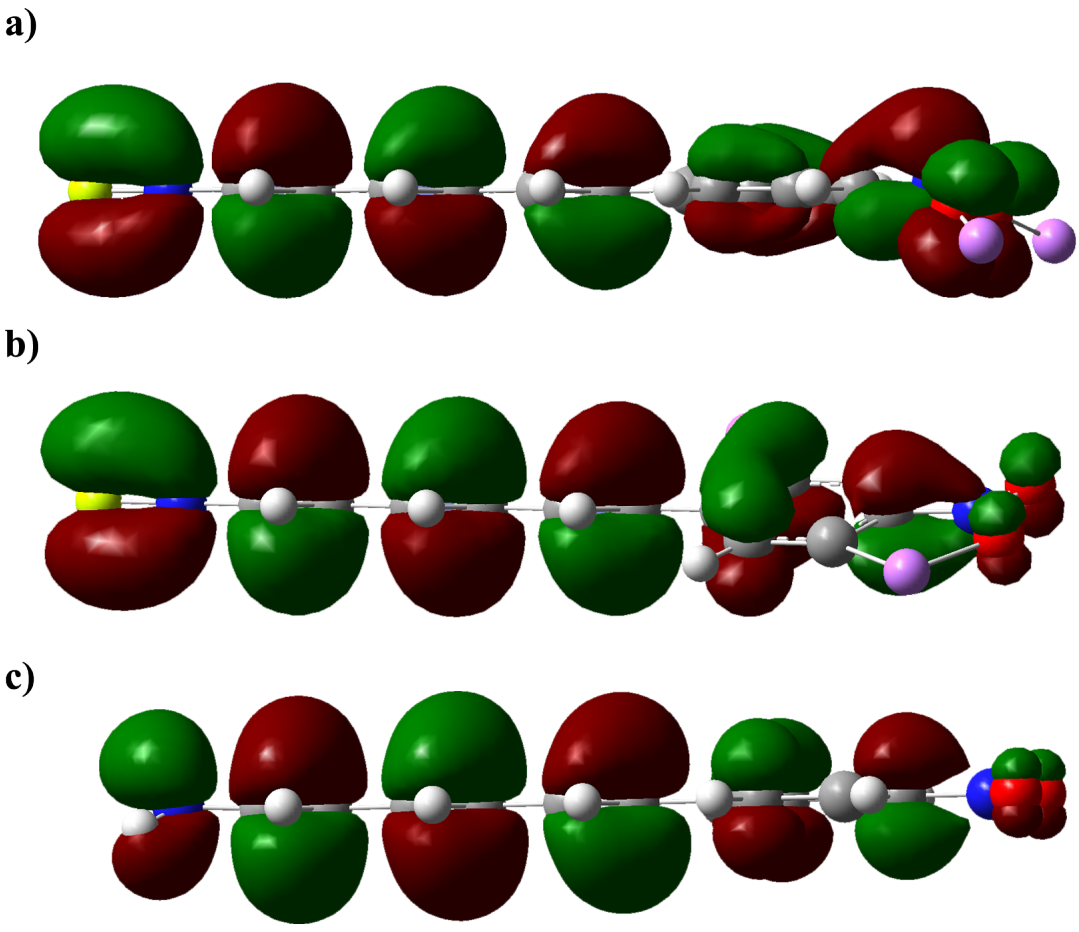

Figura 4 – Orbitais moleculares HOMO (mais alto orbital molecular ocupado) para: a) 2Li-Oxi; b) 2Li-Aro e c) para-nitroanilina adicionada de três unidades do lado do NH_2.

Ao observar os orbitais HOMO das moléculas 2Li-Oxi e 2Li-Aro na Figura 4(a, b), pode-se perceber que eles são orbitais que começam no nitrogênio e se estendem até o berílio (lado esquerdo da molécula). No entanto, não estão associadas à *electrides* ou *alkalides*, pois não há um grande orbital em torno do berílio, como seria o esperado para um *alkalide*, e também, não há nenhum orbital fora dos sítios atômicos e fora das ligações, como seria esperado para

um *electride*. Em ambas as moléculas os orbitais são do tipo π se estendem do nitrogênio até o berílio. Desse modo, ao que tudo indica os grandes valores de hiperpolarizabilidade se devem aos orbitais do tipo π terem se tornado mais difusos ao dopar a molécula original com lítio e berílio. Essa característica pode ser observada na Figura 4, onde ao se comparar as duas moléculas propostas com a molécula original, os orbitais são consideravelmente mais difusos em ambas as extremidade. Na extremidade esquerda os orbitais que começam no nitrogênio e vão até o berílio ficaram maiores indicando que estão mais difusos. Já na extremidade direita os orbitais que vão do nitrogênio até o anel arômático ficaram mais extensos e mais volumosos, ou seja, ficaram mais difusos. E como sistemas com elétrons difusos apresentam grandes respostas ópticas não lineares (LI *et al.*, 2004), este provavelmente é o caso das moléculas expostas neste trabalho.

3

Conclusões e perspectivas

As moléculas propostas neste trabalho demonstraram ser promissoras na busca por grandes respostas ópticas não lineares. A molécula 2Li-Oxi apresentou hiperpolarizabilidade 18 vezes maior que a para-nitroanilina com três unidades sem adição dos átomos alcalinos. Já para a 2Li-Aro a hiperpolarizabilidade é por volta de 13 vezes maior quando comparada com a molécula original proposta por Wazzan (WAZZAN, 2020). Dessa forma, ambas as moléculas parecem ser boas candidatas para aplicações futuras. Vale ressaltar que tanto a 2Li-Oxi, quanto a 2Li-Aro se apresentaram bastante estáveis, sendo um ponto bastante importante para possíveis aplicações. Este estudo contribui para o avanço da pesquisa em materiais com propriedades ópticas não lineares.

Os estudos de funcionais podem ter aplicações em trabalhos futuros, facilitando a escolha de qual funcional utilizar para se calcular propriedades ópticas não lineares. Ainda que o funcional CAM-B3LYP tenha se apresentando um pouco melhor, é válido fazer novos testes para as moléculas propostas utilizando os outros funcionais, já que de modo geral também apresentaram bons resultados quando comparados com métodos mais confiáveis.

As intenções para o futuro são calcular as hiperpolarizabilidades para as moléculas menores, isto é, a para-nitroanilina adicionada de duas e de uma unidade dopada com lítio e berílio. Existe a pretenção de fazer os cálculos com o funcional CAM-B3LYP e com o M06-2X para verificar se ambos retornam resultados parecidos. Além disso, é válido realizar uma investigação mais aprofundada do porque as moléculas dopadas apresentam grandes valores de hiperpolarizabilidade, já que não aparentam ser *electrides* e nem *alkalides*.

Referências

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. [S.l.]: Cengage Learning, 1976. Citado na página 11.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical review A**, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988. Citado na página 26.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. i. the effect of the exchange-only gradient correction. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 96, n. 3, p. 2155–2160, 1992. Citado na página 26.

BOYD, R. W.; GAETA, A. L.; GIESE, E. Nonlinear optics. In: **Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics**. [S.l.]: Springer, 2008. p. 1097–1110. Citado na página 10.

BUCKINGHAM, A. D. Polarizability and hyperpolarizability. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, The Royal Society London, v. 293, n. 1402, p. 239–248, 1979. Citado na página 27.

ČÍŽEK, J. On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 45, n. 11, p. 4256–4266, 1966. Citado na página 20.

COESTER, F.; KÜMMEL, H. Short-range correlations in nuclear wave functions. **Nuclear Physics**, Elsevier, v. 17, p. 477–485, 1960. Citado na página 20.

COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOE, F. Quantum mechanics, volume 1. **Quantum Mechanics**, v. 1, p. 898, 1986. Citado na página 12.

COLLE, R.; SALVETTI, O. Approximate calculation of the correlation energy for the closed shells. **Theoretica chimica acta**, Springer, v. 37, p. 329–334, 1975. Citado na página 26.

DIVOCHIY, A. *et al.* Superconducting nanowire photon-number-resolving detector at telecommunication wavelengths. **Nature Photonics**, Nature Publishing Group UK London, v. 2, n. 5, p. 302–306, 2008. Citado na página 10.

FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 61, p. 126–148, 1930. Citado na página 12.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado na página 22.

HU, Y.-Y. *et al.* How the number and location of lithium atoms affect the first hyperpolarizability of graphene. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 114, n. 46, p. 19792–19798, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 39.

KOBAYASHI, M. *et al.* Second-harmonic-generation microscope with a microlens array scanner. **Optics letters**, Optica Publishing Group, v. 27, n. 15, p. 1324–1326, 2002. Citado na página 10.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado na página 23.

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 26.

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 22.

LI, Y. *et al.* An ab initio prediction of the extraordinary static first hyperpolarizability for the electron-solvated cluster (fh) 2 {e}(hf). **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 108, n. 10, p. 3145–3148, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 40.

LÓPEZ, S. F.; MEZA, M. P.; HOYOS, F. T. Study of the nonlinear optical properties of 4-nitroaniline type compounds by density functional theory calculations: Towards new nlo materials. **Computational and Theoretical Chemistry**, Elsevier, v. 1133, p. 25–32, 2018. Citado na página 10.

MA, F. *et al.* Lithium salt electride with an excess electron pair a class of nonlinear optical molecules for extraordinary first hyperpolarizability. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 112, n. 45, p. 11462–11467, 2008. Citado na página 10.

MACIAS-ROMERO, C. *et al.* High throughput second harmonic imaging for label-free biological applications. **Optics express**, Optica Publishing Group, v. 22, n. 25, p. 31102–31112, 2014. Citado na página 10.

MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. **Physical review**, APS, v. 46, n. 7, p. 618, 1934. Citado na página 19.

NAGY, P. R.; KÁLLAY, M. Approaching the basis set limit of ccsd (t) energies for large molecules with local natural orbital coupled-cluster methods. **Journal of Chemical Theory and Computation**, ACS Publications, v. 15, n. 10, p. 5275–5298, 2019. Citado na página 22.

OLIVEIRA, I. M. *et al.* Li4c4h2n2: A molecule with large hyperpolarizabilities and electride characteristic. **International Journal of Quantum Chemistry**, Wiley Online Library, v. 118, n. 21, p. e25661, 2018. Citado na página 38.

PARR, R. G.; GADRE, S. R.; BARTOLOTTI, L. J. Local density functional theory of atoms and molecules. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 76, n. 6, p. 2522–2526, 1979. Citado na página 25.

REIS, H.; PAPADOPOULOS, M. G.; GRZYBOWSKI, A. Computer simulation of the linear and nonlinear optical susceptibilities of p-nitroaniline in cyclohexane, 1, 4-dioxane, and tetrahydrofuran in quadrupolar approximation. ii. local field effects and optical susceptibilitities. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 110, n. 37, p. 18537–18552, 2006. Citado na página 30.

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 15.

SILVEIRA, O. *et al.* Second hyperpolarizabilities of the lithium salt of pyridazine li–h3c4n2 and lithium salt electride li–h3c4n2 na2. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 633, p. 241–246, 2015. Citado na página 36.

SONG, Y.-D.; WANG, L.; WU, L.-M. Constructing a novel nonlinear optical materials: substituents and heteroatoms in π-π systems effect on the first hyperpolarizability. **Structural Chemistry**, Springer, v. 28, p. 1623–1630, 2017. Citado na página 10.

TAWADA, Y. *et al.* A long-range-corrected time-dependent density functional theory. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 120, n. 18, p. 8425–8433, 2004. Citado na página 27.

WANG, F.-F. *et al.* Structures and considerable static first hyperpolarizabilities: new organic alkalides (m+@ n 6adz) m '-(m, m '= li, na, k; n= 2, 3) with cation inside and anion outside of the cage complexants. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 112, n. 4, p. 1090–1094, 2008. Citado na página 10.

WAZZAN, N. Mp2 calculations of the effect of the π-conjugation on the electronic and nonlinear optical properties of para-nitroaniline (pna) derivatives. **Optical Materials**, Elsevier, v. 110, p. 110465, 2020. Citado 4 vezes nas páginas 10, 11, 30 e 41.

XU, H.-L. *et al.* Structures and large nlo responses of new electrides: Li-doped fluorocarbon chain. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 129, n. 10, p. 2967–2970, 2007. Citado na página 10.

XU, H.-L. *et al.* Lithiation and li-doped effects of [5] cyclacene on the static first hyperpolarizability. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 113, n. 12, p. 4984–4986, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 39.

YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the coulomb-attenuating method (cam-b3lyp). **Chemical physics letters**, Elsevier, v. 393, n. 1-3, p. 51–57, 2004. Citado na página 27.

ZHAO, Y.; SCHULTZ, N. E.; TRUHLAR, D. G. Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 123, n. 16, 2005. Citado na página 27.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 125, n. 19, 2006. Citado na página 27.

ZHONG, R.-L. *et al.* Bn segment doped effect on the first hyperpolarizibility of heteronanotubes: Focused on an effective connecting pattern. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 117, n. 19, p. 10039–10044, 2013. Citado na página 27.

ZHONG, R.-L.; XU, H.-L.; SU, Z.-M. The interaction between boron-carbon-nitride heteronanotubes and lithium atoms: Role of composition proportion. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 658, p. 230–233, 2016. Citado na página 27.

A

Tabelas de hiperpolarizabilidade para diferentes conjuntos de funções base

Tabela 9 – Valores de hiperpolarizabilidade (a.u.) da para-nitroanilina adicionada de 3 unidades no lado do NO_2. e(%) é o erro calculado em comparação com MP2.

3-NO_2	CAM-B3LYP	e(%)	M06-2X	e(%)	M05-2X	e(%)	MP2
6-31+G(d)	10335	13	10458	12	10458	12	11859
6-31++G(d)	10320	13	10443	12	10443	12	11843
6-31++G(d,p)	10293	13	10424	11	10424	11	11772
6-311++G(d,p)	10151	12	10132	13	10247	12	11592
6-311++G(2d,2p)	9854	14	9958	13	9958	13	11441

Tabela 10 – Valores de hiperpolarizabilidade (a.u.) da para-nitroanilina adicionada de 2 unidades no lado do NO_2. e(%) é o erro calculado em comparação com MP2.

2-NO_2	CAM-B3LYP	e(%)	M06-2X	e(%)	M05-2X	e(%)	MP2
6-31+G(d)	5705	15	5684	16	5602	17	6734
6-31++G(d)	5694	15	5672	16	5594	17	6722
6-31++G(d,p)	5677	15	5660	15	5589	16	6676
6-311++G(d,p)	5597	15	5561	15	5490	16	6555
6-311++G(2d,2p)	5413	16	5380	16	5304	17	6426

Tabela 11 – Valores de hiperpolarizabilidade (a.u.) da para-nitroanilina adicionada de 1 unidade no lado do NO_2. e(%) é o erro calculado em comparação com MP2.

1-NO_2	CAM-B3LYP	e(%)	M06-2X	e(%)	M05-2X	e(%)	MP2
6-31+G(d)	2646	16	2578	18	2564	18	3140
6-31++G(d)	2639	16	2571	18	2559	18	3133
6-31++G(d,p)	2630	15	2564	17	2555	18	3107
6-311++G(d,p)	2592	15	2521	17	2514	17	3040
6-311++G(2d,2p)	2489	17	2417	19	2407	20	2998

Tabela 12 – Valores de hiperpolarizabilidade (a.u.) da para-nitroanilina sem adição de unidades. e(%) é o erro calculado em comparação com MP2.

0	CAM-B3LYP	e(%)	M06-2X	e(%)	M05-2X	e(%)	MP2
6-31+G(d)	879	14	817	20	832	19	1025
6-31++G(d)	871	14	810	20	827	19	1017
6-31++G(d,p)	867	14	806	20	824	18	1006
6-311++G(d,p)	849	13	792	19	810	17	976
6-311++G(2d,2p)	805	15	750	20	765	19	942

Tabela 13 – Valores de hiperpolarizabilidade (a.u.) da para-nitroanilina adicionada de 1 unidade no lado do NH_2. e(%) é o erro calculado em comparação com MP2.

1-NH_2	CAM-B3LYP	e(%)	M06-2X	e(%)	M05-2X	e(%)	MP2
6-31+G(d)	2487	9	2431	11	2455	11	2746
6-31++G(d)	2462	9	2408	11	2436	10	2719
6-31++G(d,p)	2450	9	2399	11	2434	9	2689
6-311++G(d,p)	2407	8	2351	10	2382	9	2612
6-311++G(2d,2p)	2311	9	2250	12	2276	11	2551

Tabela 14 – Valores de hiperpolarizabilidade (a.u.) da para-nitroanilina adicionada de 2 unidade no lado do NH_2. e(%) é o erro calculado em comparação com MP2.

2-NH_2	CAM-B3LYP	e(%)	M06-2X	e(%)	M05-2X	e(%)	MP2
6-31+G(d)	5430	8	5454	8	5465	8	5915
6-31++G(d)	5405	8	5432	8	5447	8	5891
6-31++G(d,p)	5374	8	5412	7	5444	7	5829
6-311++G(d,p)	5290	7	5312	6	5334	6	5680
6-311++G(2d,2p)	5079	9	5093	8	5103	8	5563

Tabela 15 – Valores de hiperpolarizabilidade (a.u.) da para-nitroanilina adicionada de 3 unidade no lado do NH_2. e(%) é o erro calculado em comparação com MP2.

3-NH_2	CAM-B3LYP	e(%)	M06-2X	e(%)	M05-2X	e(%)	MP2
6-31+G(d)	9811	5	10050	3	10027	3	10356
6-31++G(d)	9778	5	10019	3	10003	3	10324
6-31++G(d,p)	9719	5	9980	2	9995	2	10219
6-311++G(d,p)	9580	4	9823	2	9816	2	9999
6-311++G(2d,2p)	9222	6	9447	4	9424	4	9854