



Universidade Estadual de Goiás
Câmpus de Ciências Exatas e Tecnológicas
Henrique Santillo Programa de Pós-Graduação
Stricto Sensu em Ciências Moleculares



Rosemberg Fortes Nunes Rodrigues

*Efeito do Ambiente Cristalino Sobre as Propriedades Elétricas da
L-arginina Fosfatada Monohidratada: uma Abordagem Teórica
via Teoria do Funcional da Densidade*

Anápolis

2015

Rosemberg Fortes Nunes Rodrigues

*Efeito do Ambiente Cristalino Sobre as Propriedades Elétricas da
L-arginina Fosfatada Monohidratada: uma Abordagem Teórica
via Teoria do Funcional da Densidade*

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação
Stricto Senso em Ciências Moleculares da UEG, como re-
quisito para a obtenção do grau de MESTRE em Química.

Orientador: Clodoaldo Valverde

Doutor em Física Computacional

Anápolis

2015

Rodrigues, Rosemberg Fortes Nunes.

Efeito do Ambiente Cristalino Sobre as Propriedades Elétricas da L-arginina Fosfatada Monohidratada: uma Abordagem Teórica via Teoria do Funcional da Densidade. – 2015.

109 folhas. 11 figuras.

Orientador: Prof. Dr. Clodoaldo Valverde.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 2015

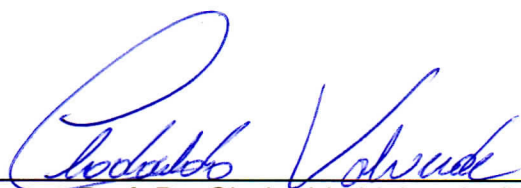
1. Propriedades Elétricas. 2. Interação Eletrostática. 3. Abordagem Supramolecular. I. Título.

EFEITO DO AMBIENTE CRISTALINO SOBRE AS PROPRIEDADES ELÉTRICAS
DA L-ARGININA FOSFATADA MONOHIDRATADA: UMA ABORDAGEM TEÓRICA
VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

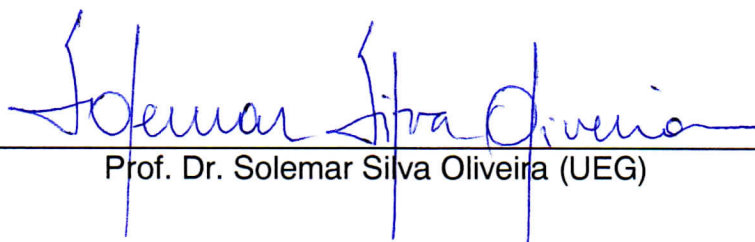
ROSEMBERG FORTES NUNES RODRIGUES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares na área de concentração em Físico-Química Molecular

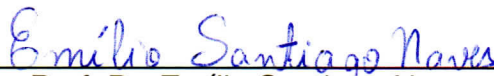
Aprovada em 31/03/2015 por:



Prof. Dr. Clodoaldo Valverde (UEG)



Prof. Dr. Solemar Silva Oliveira (UEG)



Prof. Dr. Emílio Santiago Naves (IFG)

*À minha esposa, Mariana Fortes, por estar sempre
ao meu lado.*

“Deus nos conceda, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo. Aquilo que colocamos nela, corre por nossa conta.” Chico Xavier

Agradecimentos

- À Deus, por ter me dado a oportunidade de chegar até aqui e por me dar força, sabedoria e discernimento para continuar nessa caminhada.
- À minha família por todo apoio, amor, paciência e dedicação que foram essenciais à realização deste trabalho.
- Ao professor Clodoaldo Valverde, pela dedicação, competência e orientação.
- A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás que contribuíram efetivamente com a minha formação acadêmica.
- Aos meus amigos pela compreensão e apoio constantes. Em especial, Adailton Neres de Castro, Leonardo da Silva Souza e Ricardo Rodrigues Ternavisk.
- Aos alunos e funcionários do Programa de Pós-graduação em Ciências Moleculares pelo apoio e amizade.
- A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

Resumo

O surgimento da optoeletrônica juntamente com a descoberta na década de 60 de uma nova área de pesquisa denominada Modelagem Molecular, estimulou o desenvolvimento de novos materiais cujas propriedades propiciam seu emprego no âmbito da optoeletrônica. A L-arginina fosfatada monohidratada (*LAP*) é um cristal semiorgânico altamente transparente com propriedades atrativas para conversão de frequência e dentre suas propriedades, dispositivos não-lineares podem ser facilmente fabricados a partir deles. Ao longo desse trabalho utilizou-se uma abordagem supramolecular e um esquema de polarização eletrostática iterativo para se obter as propriedades da unidade assimétrica da L-arginina fosfatada monohidratada (*LAP*), são elas: momento de dipolo (μ), polarizabilidade linear (α), primeira hiperpolarizabilidade (β), segunda hiperpolarizabilidade (γ) e fronteira molecular dos orbitais (*HOMO* e *LUMO*), tanto para a molécula isolada, quanto incorporada à polarização do campo das moléculas vizinhas tratadas como cargas pontuais. O momento de dipolo foi determinado através de cálculos *MP2* e *DFT* usando o conjunto de funções base 6 – 311 + *G(d)*. Testou-se os funcionais de densidade *B3LYP*, *B2PLYP*, *WB97*, *M06HF* e *CAM – B3LYP*, e observou-se que *B2PLYP* e *B3LYP* forneceram melhores resultados quando comparados àqueles obtidos no nível *MP2* e ao dado experimental. O momento de dipolo calculado no nível *DFT* com o funcional *B3LYP* apresentou o melhor resultado relacionado ao respectivo valor experimental, diferindo em apenas 3%. As demais propriedades elétricas foram calculadas apenas no nível *DFT*. Tanto para a polarizabilidade linear (α), no qual os resultados para funcional *CAM – B3LYP* difere em 0,93%, quanto para a primeira hiperpolarizabilidade (β), cujos valores para *WB97* não apresentam diferença percentual, nota-se que os resultados são satisfatórios quando comparados àqueles obtidos no nível de teoria *MP2*. Para o cálculo da segunda hiperpolarizabilidade (γ) não foi exequível a comparação com outro nível de teoria e a dados experimentais, uma vez que ainda não há trabalho referente a essa propriedade para a *LAP* na literatura. Considerando ainda o funcional *CAM – B3LYP*, quando comparadas as moléculas isolada e envolvida observa-se um acréscimo de 5% no Band-Gap através do cálculo dos orbitais *HOMO* e *LUMO*.

Abstract

The appearance of the Optoelectronics together with the discovery in the decade of 60 of a new area of research named Molecular Modeling, stimulated the development of new materials whose properties provide its employment in the context of the Optoelectronics . The L-arginine phosphate monohydrate (*LAP*) is an organic-inorganic crystal highly transparent with attractive properties for conversion of frequency and among its properties, non-linear devices can be easily made from them. Along this work it was used a supermolecule approach and an iterative electrostatic polarization scheme to get properties of asymmetric unit of L-arginine phosphate monohydrate (*LAP*), they are: the moment of the dipole (μ), linear polarizability (α), first hyperpolarizability (β), second hyperpolarizability (γ) and molecular orbital border (*HOMO* and *LUMO*), both for the isolated molecule, as embedded in the polarization field of the surrounding molecules treated as point charges. The moment of the dipole was determined through *MP2* and *DFT* calculations using the set of basic functions $6-311+G(d)$. We tested the functional density *B3LYP*, *B2PLYP*, *WB97*, *M06HF* and *CAM-B3LYP*, and it was observed that *B2PLYP* and *B3LYP* provided better results when compared to those obtained in level *MP2* and the experimental data. The moment of the dipole calculated in the *DFT* with the functional level *B3LYP* showed the best results related to its experimental value, differing by only 3%. The other electric properties were calculated only at level *DFT*. Both for the linear polarizability (α), in which the results for functional *CAM-B3LYP* differs in 0,93%, as for the first hyperpolarizability (β), whose values for *WB97* do not present percentage difference, note that the results are satisfactory when compared to those obtained in the level of theory *MP2*. For the calculation of the second hyperpolarizability (γ) was not feasible the comparison with another level of theory and experimental data, once there is no work regarding this *LAP* property in the literature. Also considering the functional *CAM-B3LYP*, when compared isolated molecule and involved it was observed an increase of 5% in Band-Gap through the calculation of *HOMO* and *LUMO* orbitals.

Sumário

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	vi
1 Introdução	1
2 Fundamentação Teórica	5
2.1 Introdução	5
2.2 Aproximação de Born Oppenheimer	6
2.3 Função de Onda e o Princípio da Exclusão de Pauli	8
2.4 As Equações de Hartree-Fock	10
2.5 Equação de Hartree-Fock-Roothaan	12
2.6 Teoria de Perturbação de Møller-plesset	15
2.7 Teoria do Funcional da Densidade	19
2.7.1 Teoremas de Kohn e Hohenberg	20
2.7.2 Aproximação de Kohn-Sham	22
3 Sistema não Linear	26
3.1 Óptica não Linear	26
3.2 L-arginina Fosfatada Monohidratada	29
4 Resultados e discussão	32
4.1 Momento de dipolo	34
4.2 Polarizabilidade Linear	39

4.3	Primeira Hiperpolarizabilidade	42
4.4	Segunda Hiperpolarizabilidade	48
4.5	Segunda hiperpolarizabilidade dinâmica	50
4.6	Fronteira Molecular dos Orbitais	51
5	Conclusão	55
	Referências Bibliográficas	57
A	Apêndice	62
B	Apêndice	67
C	Apêndice	72
D	Apêndice	80
E	Anexos	82

Lista de Figuras

1.1	Estrutura Molecular da Unidade Assimétrica da <i>LAP</i>	3
2.1	Molécula com N elétrons de coordenadas \vec{r} e M núcleos de coordenadas \vec{R} . . .	7
2.2	Interdependência das variáveis básicas DFT	21
3.1	Resposta Linear da Polarização (P) Frente ao Campo Elétrico Aplicado (E). .	26
3.2	Resposta Não Linear da Polarização (P) Frente ao Campo Elétrico Aplicado (E). .	27
3.3	Estrutura Geral de um Aminoácido	30
3.4	Cela Unitária da Estrutura Cristalina da <i>LAP</i>	31
3.5	Projeção do Cristal de <i>LAP</i> ao Londo do eixo c . Os Átomos de Oxigênio são Identificados por Duplos Círculos, Nitrogênio por Círculos Hachurados e os Carbonos por Círculos Simples. As Ligações de Hidrogênio são Mostradas pelas Linhas Duplas Tracejadas. A Molécula de Água é Representada por W [12]. . .	31
4.1	Projeção ao longo do eixo a do cristal mostrando a unidade assimétrica da <i>LAP</i> envolvida no campo de polarização das moléculas das unidades envolvidas tratadas como cargas pontuais.	32
4.2	Evolução dos valores do momento de dipolo da <i>LAP</i> com o respectivo número de iterações (conjunto cela unitária $5 \times 5 \times 5$)	35
4.3	Evolução dos valores do momento de dipolo da <i>LAP</i> com o respectivo número de iterações (conjunto cela unitária $5 \times 5 \times 5$)	39
4.4	Evolução dinâmica dos valores da segunda hiperpolarizabilidade da <i>LAP</i> com respectivo número de frequências	51
4.5	<i>LUMO-HOMO</i> para a molécula isolada	52
4.6	Dureza em função do número de iteração.	53

A.1	Evolução dos valores do momento de dipolo da <i>LAP</i> com o respectivo número de iterações (<i>WB97/6</i> – 311 + $G(d)$)	63
A.2	Evolução dos valores do momento de dipolo da <i>LAP</i> com o respectivo número de iterações (<i>M06HF/6</i> – 311 + $G(d)$)	63
A.3	Evolução dos valores do momento de dipolo da <i>LAP</i> com o respectivo número de iterações (<i>CAM</i> – <i>B3LYP/6</i> – 311 + $G(d)$)	64
A.4	Evolução dos valores do momento de dipolo da <i>LAP</i> com o respectivo número de iterações (<i>B3LYP/6</i> – 311 + $G(d)$)	65
A.5	Evolução dos valores do momento de dipolo da <i>LAP</i> com o respectivo número de iterações (<i>B2PLYP/6</i> – 311 + $G(d)$)	66
B.1	Evolução dos valores da polarizabilidade linear da <i>LAP</i> com o respectivo número de iterações (<i>WB97/6</i> – 311 + $G(d)$)	68
B.2	Evolução dos valores da polarizabilidade linear da <i>LAP</i> com o respectivo número de iterações (<i>M06HF/6</i> – 311 + $G(d)$)	68
B.3	Evolução dos valores da polarizabilidade linear da <i>LAP</i> com o respectivo número de iterações (<i>CAM</i> – <i>B3LYP/6</i> – 311 + $G(d)$)	69
B.4	Evolução dos valores da polarizabilidade linear da <i>LAP</i> com o respectivo número de iterações (<i>B2PLYP/6</i> – 311 + $G(d)$)	70
B.5	Evolução dos valores do momento de dipolo da <i>LAP</i> com o respectivo número de iterações (<i>B3LYP/6</i> – 311 + $G(d)$)	71
C.1	Evolução dos valores da primeira hiperpolarizabilidade da <i>LAP</i> com o respectivo número de iterações (<i>WB97/6</i> – 311 + $G(d)$)	73
C.2	Evolução dos valores da primeira hiperpolarizabilidade da <i>LAP</i> com o respectivo número de iterações (<i>M06HF/6</i> – 311 + $G(d)$)	73
C.3	Evolução dos valores da primeira hiperpolarizabilidade da <i>LAP</i> com o respectivo número de iterações (<i>CAM</i> – <i>B3LYP/6</i> – 311 + $G(d)$)	76
C.4	Evolução dos valores da primeira hiperpolarizabilidade da <i>LAP</i> com o respectivo número de iterações (<i>B3LYP/6</i> – 311 + $G(d)$)	76

C.5	Evolução dos valores da primeira hiperpolarizabilidade da LAP com o respectivo número de iterações ($B2PLYP/6 - 311 + G(d)$)	79
D.1	Evolução dos valores da segunda hiperpolarizabilidade da LAP com o respectivo número de iterações ($CAM - B3LYP/6 - 311 + G(d)$)	81
D.2	Evolução dos valores da segunda hiperpolarizabilidade da LAP com o respectivo número de iterações ($B2PLYP/6 - 311 + G(d)$)	81

Lista de Tabelas

4.1	<i>MP2/6-311+G(d)</i> Resultados da resultante do momento dipolo (D)	34
4.2	<i>WB97/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes do momento dipolo e sua resultante (D), onde NI representa o número de iterações	36
4.3	<i>M06HF/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes do momento de dipolo e sua resultante (D), onde NI representa o número de iterações	36
4.4	<i>CAM-B3LYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes do momento dipolo e sua resultante (D), onde NI representa o número de iterações	37
4.5	<i>B3LYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes do momento dipolo e sua resultante (D), onde NI representa o número de iterações	37
4.6	<i>B2PLYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes do momento dipolo e sua resultante (D), onde NI representa o número de iterações	38
4.7	Resultados dos momentos de dipolo (resultante) (D), onde NI representa o número de iterações	38
4.8	<i>WB97/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante ($10^{-24}esu$), onde NI representa o número de iterações	40
4.9	<i>M06HF/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante ($10^{-24}esu$), onde NI representa o número de iterações	40
4.10	<i>CAM-B3LYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante ($10^{-24}esu$), onde NI representa o número de iterações	41
4.11	<i>B2PLYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante ($10^{-24}esu$), onde NI representa o número de iterações	41
4.12	<i>B3LYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante ($10^{-24}esu$), onde NI representa o número de iterações	42

4.13	<i>WB97/6-311+G(d)</i> Resultados dos componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante ($10^{-30}esu$), onde NI representa o número de iterações . . .	43
4.14	<i>M06HF/6-311+G(d)</i> Resultados dos componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante ($10^{-30}esu$), onde NI representa o número de iterações . .	44
4.15	<i>CAM-B3LYP/6-311+G(d)</i> Resultados dos componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante ($10^{-30}esu$), onde NI representa o número de iterações	45
4.16	<i>B3LYP/6-311+G(d)</i> Resultados dos componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante ($10^{-30}esu$), onde NI representa o número de iterações . . .	46
4.17	<i>B2PLYP/6-311+G(d)</i> Resultados dos componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante ($10^{-30}esu$), onde NI representa o número de iterações . .	47
4.18	<i>CAM-B3LYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da segunda hiperpolarizabilidade e sua resultante ($10^{-36}esu$), onde NI representa o número de iterações	49
4.19	<i>B2PLYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da segunda hiperpolarizabilidade e sua resultante ($10^{-36}esu$), onde NI representa o número de iterações . .	49
4.20	<i>CAM-B3LYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da segunda hiperpolarizabilidade ($10^{-36}esu$).	51
A.1	<i>WB97/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes do momento de dipolo e sua resultante (<i>u.a.</i>), onde NI representa o número de iterações	62
A.2	<i>M06HF/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes do momento de dipolo e sua resultante (<i>u.a.</i>), onde NI representa o número de iterações	62
A.3	<i>CAM-B3LYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes do momento de dipolo e sua resultante (<i>u.a.</i>), onde NI representa o número de iterações	64
A.4	<i>B3LYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes do momento de dipolo e sua resultante (<i>u.a.</i>), onde NI representa o número de iterações	65
A.5	<i>B2PLYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes do momento de dipolo e sua resultante (<i>u.a.</i>), onde NI representa o número de iterações	66
B.1	<i>WB97/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante (<i>u.a.</i>), onde NI representa o número de iterações	67

B.2	<i>M06HF/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante (<i>u.a.</i>), onde NI representa o número de iterações	67
B.3	<i>CAM-B3LYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante (<i>u.a.</i>), onde NI representa o número de iterações	69
B.4	<i>B2PLYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante (<i>u.a.</i>), onde NI representa o número de iterações	70
B.5	<i>B3LYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante (<i>u.a.</i>), onde NI representa o número de iterações	71
C.1	<i>WB97/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante (<i>u.a.</i>), onde NI representa o número de iterações	72
C.2	<i>M06HF/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante (<i>u.a.</i>), onde NI representa o número de iterações	74
C.3	<i>CAM-B3LYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante (<i>u.a.</i>), onde NI representa o número de iterações	75
C.4	<i>B3LYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante (<i>u.a.</i>), onde NI representa o número de iterações	77
C.5	<i>B2PLYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante (<i>u.a.</i>), onde NI representa o número de iterações	78
D.1	<i>CAM-B3LYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da segunda hiperpolarizabilidade e sua resultante (<i>u.a.</i>), onde NI representa o número de iterações	80
D.2	<i>B2PLYP/6-311+G(d)</i> Resultados das componentes da segunda hiperpolarizabilidade e sua resultante (<i>u.a.</i>), onde NI representa o número de iterações	80

1 Introdução

A descrição de propriedades da matéria assim como a representação da estrutura de suas moléculas constituem um amplo campo científico. A utilização de modelos pode levar a análises errôneas devido às aproximações impostas para simplificar o mundo real. A elucidação de sistemas por meio de técnicas experimentais possibilitou a obtenção de parâmetros estruturais, como comprimentos e ângulos de ligação. No entanto, essa metodologia apresenta limitações na determinação de propriedades eletrônicas como potencial eletrostático, momento de dipolo elétrico, cargas formais e propriedades espectroscópicas. A análise da estabilidade relativa entre diferentes conformações da molécula não pode ser feita de maneira quantitativa utilizando apenas fórmulas estruturais.

No final da década de 60, visando representar a matéria de maneira completa e quantitativa, pesquisadores como Allinger, Dewar, Kohn, Pople, Stewart e Zerner, entre outros, empenharam-se no desenvolvimento de teorias e a implementação delas em programas computacionais, tornando-as acessíveis à comunidade científica. Nesse contexto, em função do rápido desenvolvimento dessas teorias, do aprimoramento tecnológico dos computadores e do aumento significativo de tecnologia e informação [1, 2, 3], emergiu uma nova área de pesquisa dentro da física e da química denominado Modelagem Molecular (*MM*).

De maneira geral, a *MM* é todo estudo que envolve a aplicação de modelos teóricos, utilizando os conceitos de átomo e molécula na descrição de estrutura e propriedades de interesse em química. Obtêm-se dessa forma, a representação e manipulação de estruturas de moléculas, assim como sua relação com propriedades da matéria [4, 1]. Sua utilização permite a obtenção de informações em níveis microscópicos de propriedades de sistemas macroscópicos, que o experimento não consegue reproduzir [2]. O aprimoramento dos sistemas computacionais e o desenvolvimento de funções base refinaram ainda mais o estudo dessas propriedades.

Uma das aplicabilidades da modelagem molecular, como citado anteriormente, é o desenvolvimento de novos materiais, estimulado principalmente pela optoeletrônica. Dispositivos optoeletrônicos são aqueles que combinam eletrônica e óptica, ou seja, os fótons juntamente com os elétrons são usados como portadores de informação. Um efeito eletro-óptico é caracte-

rizado por incluir mudanças no índice de refração, absorção e dispersão, pela aplicação de um campo elétrico a um material pelo qual a luz se propaga. Sua magnitude pode ser calculada através da utilização de coeficientes eletro-ópticos, os quais relacionam as mudanças no índice de refração à amplitude do campo elétrico aplicado. O impacto desse avanço está no domínio das comunicações à longa distância através das fibras ópticas.

A transmissão de informações de maneira puramente eletrônica é restrita pois, à medida que aumenta a frequência do sinal eletromagnético conseqüentemente tem-se a diminuição da propagação do sinal através de um condutor elétrico. Ao contrário, sinais ópticos propagam-se através de meios transparentes e meios não condutores, podendo operar em comprimentos de onda no visível e infravermelho. O entendimento das propriedades ópticas dos materiais e a investigação de métodos se justifica pela quantidade de informações e a velocidade que precisam ser transmitidas.

Os primeiros materiais utilizados devido às suas propriedades ópticas não lineares e eletro-ópticas foram o dihidrogênio fosfato de potássio ($KH_2PO_4 - KDP$) e o dihidrogênio fosfato de amônia ($NH_4H_2PO_4 - ADP$), sendo também os pioneiros em experimentos de óptica não linear. A aplicabilidade desses materiais é determinada não somente por suas propriedades físico-químicas, mas também por sua organização supramolecular no estado sólido [7, 8, 9, 10].

Uma polarização não linear ocorre quando propriedades ópticas de um material são modificadas pela presença da luz. Esses efeitos não-lineares só podem ser observados a altas intensidades de luz ou a longas distâncias, dessa forma, só foram observados após o desenvolvimento do laser. Quando há propagação da luz através de um material transparente, o campo eletromagnético oscilante exerce uma força sobre os elétrons do meio. Devido à forte ligação dos elétrons ao núcleo, os elétrons das camadas exteriores ou de valência exercem maior resposta ao estímulo. Quando o campo da radiação é comparável aos campos interatômicos, devido à alta incidência de luz, as cargas do meio comportam-se como osciladores não harmônicos e a polarização induzida tem um comportamento não linear.

Os processos lineares mais intensos estão relacionados à susceptibilidade de segunda ordem, estes são responsáveis, por exemplo, pela geração de segundo harmônico, que consiste em dobrar a frequência de uma luz laser após passar por um material não linear. Esse tipo de não linearidade ocorre apenas em materiais com arranjo não centro simétrico. Por sua vez, os materiais centro simétricos apresentam uma não linearidade de terceira ordem, responsável

pela mudança do índice de refração do meio com a intensidade da luz incidente [11].

A L-arginina fosfatada monohidratada (*LAP*) é um cristal semiorgânico altamente transparente com propriedades atrativas para conversão de frequência. Apresenta casamento de fase para todos os processos não-lineares, é facilmente crescido a partir de solução aquosa, possui alto limiar de dano, excelente qualidade óptica e dispositivos não-lineares podem ser facilmente fabricados a partir deles. A figura 1.1 mostra uma unidade assimétrica da *LAP*.

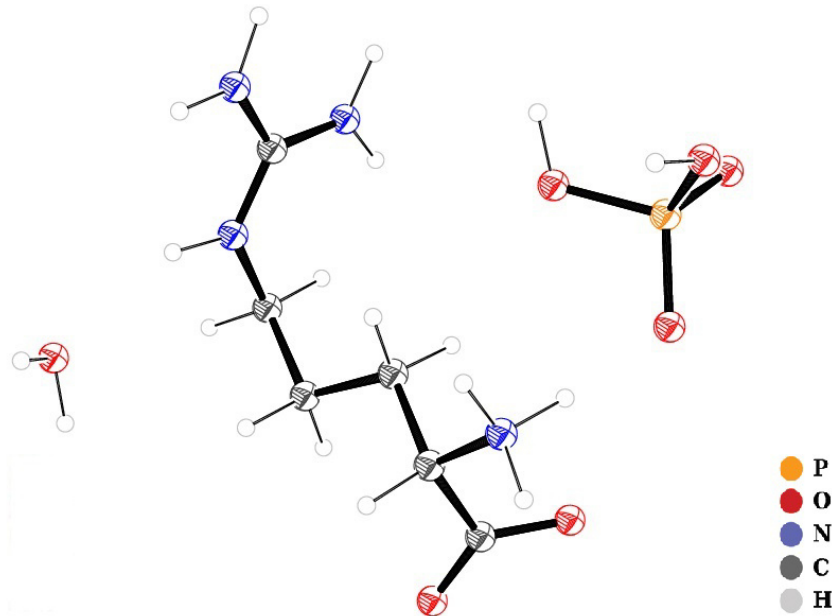


Figura 1.1: Estrutura Molecular da Unidade Assimétrica da *LAP*.

A *LAP* é composta pela reação do aminoácido L-arginina com o ácido fosfórico e consiste, em sua unidade de fórmula, de uma molécula de arginina na sua forma ionizada, um íon fosfato e uma única molécula de água de hidratação. Enquanto as camadas de arginina-fosfato são ligadas por forças iônicas e um grande número de ligações de hidrogênio, as camadas de arginina-água-arginina são ligadas somente por pontes de moléculas de água e forças de Van Der Waals [12].

Diante de todo o contexto exposto anteriormente, o presente trabalho propõe, por meio de modelos teóricos denominados sistemas de interações eletrostáticas, estudar as propriedades do cristal L-arginina fosfatada monohidratada, a qual possui características ópticas não lineares. Estas propriedades são: momento de dipolo, polarizabilidade linear, primeira e segunda hiperpolarizabilidade, e fronteira molecular dos orbitais.

Iniciaremos o capítulo 2 descrevendo a aproximação de Born Oppenheimer e, posteriormente o método de Hartree-Fock, juntamente com as ideias de Roothaan. A teoria de perturbação de muitos corpos e o funcional *DFT* também serão abordados nesse capítulo, explicitando a teoria de perturbação de Moller-Plesset e alguns resultados de maior concordância com dados obtidos experimentalmente de algum sistema em estudo.

O capítulo 3 é dividido em dois tópicos, sendo o primeiro dedicado à parte de óptica não linear. No segundo tópico discutiremos o aminoácido arginina e posteriormente a molécula L-arginina fosfatada monohidratada, suas características e seus parâmetros de cela unitária. Os resultados e discussões serão abordados no capítulo 4, onde serão descritas as propriedades elétricas da *LAP* obtidas através dos cálculos nos níveis de teoria *DFT* e *MP2* e os resultados mais satisfatórios dos funcionais de densidade testados nesse tópico, quando comparados a dados experimentais, por fim apresenta-se a conclusão no capítulo 5.

2 Fundamentação Teórica

2.1 Introdução

O termo *ab initio* refere-se a cálculos de propriedades de moléculas, derivados diretamente de princípios teóricos baseados apenas nas leis da mecânica quântica, não incluindo nenhum parâmetro empírico nas suas equações. Os métodos quânticos *ab initio*, por oferecerem melhor aproximação matemática do sistema estudado, fornecem resultados mais exatos e consistentes. Esses métodos são baseados na teoria dos orbitais moleculares, que visam resolver a equação de Schrödinger não relativística utilizando um conjunto de funções base, as quais devem satisfazer um grupo rigoroso de aproximações matemáticas.

O método *DFT* consiste em resolver as equações de Kohn-Sham e calcular a energia, bem como a densidade eletrônica que a minimiza. Os métodos *ab initio* fornecem resultados muito precisos para diversos tipos de sistemas. No entanto, dado o grande poder computacional que requer o nível teórico, o conjunto de funções base e o tamanho do sistema devem ser escolhidos com ponderação.

O estudo de sistemas que envolvam muitas centenas de átomos se torna difícil e, logo, inviável para os métodos *ab initio*, podendo, no entanto ser feitos através dos métodos semi-empíricos. Esses métodos incluem várias aproximações e alguns dados experimentais como parâmetros e são baseados no formalismo de Hartree-Fock. Uma limitação dos métodos semi-empíricos está no fato da parametrização ser calibrada para sistemas específicos, tornando-os inapropriados para o estudo de outros sistemas.

Partindo do princípio químico, resolver a equação de Schrödinger não relativística independente do tempo para determinar estruturas eletrônicas de átomos e moléculas é o principal objetivo da mecânica quântica. Neste capítulo são apresentadas as principais aproximações utilizadas na resolução da equação de Schrödinger dentro do formalismo *ab initio*. Nesse sentido, como o movimento eletrônico não pode ser descrito com precisão através da mecânica newtoniana clássica, deve-se utilizar as equações de movimento mecânico-quânticas obtidas da

equação de Schrödinger independente do tempo, que é dada por [5]:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E_T|\psi\rangle, \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é operador hamiltoniano, $|\psi\rangle$ é uma função de onda no espaço de Hilbert e E_T é a energia total, obtida resolvendo-se a equação anterior. O operador hamiltoniano para um sistema de N elétrons, M núcleos e usando unidades atômicas ($\hbar = \frac{h}{2\pi} = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$) é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \\ & + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde o primeiro termo se trata da energia cinética eletrônica, o segundo termo diz respeito à energia cinética nuclear, o terceiro é referente à energia potencial de atração elétron-núcleo, o quarto termo representa a energia potencial de repulsão elétron-elétron e o último, a energia de repulsão núcleo-núcleo.

O terceiro termo mostrado na equação (2.2) dificulta a resolução analítica do hamiltoniano, exceto para sistemas que contém apenas um elétron, como o átomo de hidrogênio. Para contornar essa dificuldade, alguns métodos utilizam aproximações e simplificações, como por exemplo a aproximação de Born-Oppenheimer, apresentada na seção seguinte.

2.2 Aproximação de Born Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) [13] é de suma importância para a química quântica mas apesar disso neste trabalho faremos apenas uma abordagem qualitativa da mesma. Essa aproximação parte do princípio de que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, se movendo muito mais lentamente que eles. Assim, uma razoável aproximação consiste em considerar que os elétrons de uma molécula se movem enquanto que os núcleos são praticamente fixos. Desse modo, o segundo termo da equação (2.2), a energia cinética dos núcleos, pode ser desprezada, e o último termo pode ser considerado constante devido aos núcleos estarem fixos. Qualquer constante adicionada a um operador só aumenta os seus valores próprios e não tem nenhum efeito sobre as suas funções. Os termos restantes da equação (2.2) são chamados de hamiltoniano eletrônico ou hamiltoniano, o qual descreve o movimento de N elétrons no domínio de M núcleos (veja figura 2.1).

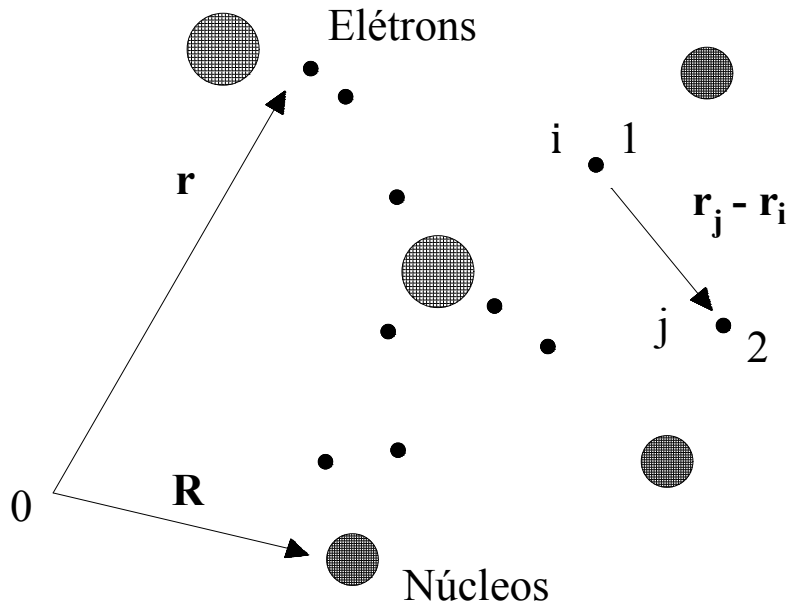


Figura 2.1: Molécula com N elétrons de coordenadas \vec{r} e M núcleos de coordenadas \vec{R} .

O hamiltoniano eletrônico é, então, escrito como:

$$\hat{H}_{ele} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}. \quad (2.3)$$

A equação de Schrödinger relativa ao hamiltoniano eletrônico é dada por:

$$\hat{H}_{ele} |\psi_{ele}\rangle = E_{ele} |\psi_{ele}\rangle, \quad (2.4)$$

onde ψ_{ele} é a função de onda eletrônica. Essa função depende explicitamente das coordenadas dos elétrons (\vec{r}_i), e parametricamente das coordenadas nucleares (\vec{R}_A), ou seja,

$$\psi_{ele} = \psi_{ele}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}). \quad (2.5)$$

Além disso, para cada configuração nuclear $\{\vec{R}_A\}$, é apresentada uma energia eletrônica correspondente, isto é,

$$E_{ele} = E_{ele}(\{\vec{R}_A\}). \quad (2.6)$$

Então, energia total E_T para os núcleos fixos deve incluir a constante que representa a energia de repulsão nuclear:

$$E_T = E_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|} \quad (2.7)$$

As equações (2.3) e (2.7) constituem o problema eletrônico, que é o nosso maior interesse. Se esse problema for solucionado, será possível solucionar o movimento nuclear. À medida em que os elétrons se movem muito mais rapidamente do que os núcleos, é razoável substituir as coordenadas eletrônicas pelos seus valores médios na equação (2.2), calculados para a função de onda eletrônica. Com isto, obtém-se um hamiltoniano nuclear que descreve o movimento dos núcleos, dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{nucl} = & -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \right\rangle \\ & + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|}, \end{aligned} \quad (2.8)$$

ou ainda,

$$\hat{H}_{nucl} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{ele}(\{\vec{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\{\vec{R}_A\}). \quad (2.9)$$

A energia $E_{tot}(\{\vec{R}_A\})$ fornece um potencial para o movimento nuclear, que constitui uma superfície de energia potencial. Assim, na (ABO) , os núcleos podem mover-se sobre uma superfície de energia potencial obtida resolvendo o problema eletrônico.

2.3 Função de Onda e o Princípio da Exclusão de Pauli

Devido a dificuldade de resolver a equação de Schrödinger, equação (2.4), iremos considerar um problema envolvendo apenas um elétron sem interações com os demais elétrons, sendo assim o hamiltoniano \hat{h} , pode ser escrito como:

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}. \quad (2.10)$$

Usando a aproximação de (ABO) , para o caso do átomo de hidrogênio, onde $M = 1$, é necessário especificar o elétron com seu spin. Então podemos definir uma função $\chi_i(\vec{x}_i)$, que depende tanto das coordenadas de espaço quanto do spin:

$$\chi_i(\vec{x}_i) = \psi_i(\vec{r}_i) \alpha(\omega), \quad (2.11)$$

ou

$$\chi_i(\vec{x}_i) = \psi_i(\vec{r}_i)\beta(\omega), \quad (2.12)$$

onde $\psi_i(\vec{r}_i)$ representa um orbital espacial e $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$ são “*spin up*” e “*spin down*”, respectivamente.

Consideremos por exemplo um sistema de dois elétrons, ocupando os spin-orbitais moleculares χ_1 e χ_2 . A função de onda que descreve este sistema pode ser escrita como

$$\psi_{12}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2), \quad (2.13)$$

Se trocarmos os elétrons de posição, temos

$$\psi_{21}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \chi_1(\vec{x}_2)\chi_2(\vec{x}_1). \quad (2.14)$$

Conforme os postulados da mecânica quântica, a função de onda que descreve o sistema deve ser antissimétrica ante a troca das coordenadas de dois elétrons. Este enunciado é equivalente ao princípio da exclusão de Pauli, segundo o qual dois elétrons com mesmo spin não podem ocupar o mesmo orbital. Contudo a função de onda normalizada para o sistema de dois elétrons pode ser obtida como uma combinação linear de $\psi_{12}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ e $\psi_{21}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$:

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2) - \chi_1(\vec{x}_2)\chi_2(\vec{x}_1)], \quad (2.15)$$

onde o termo $\frac{1}{\sqrt{2}}$ é o fator de normalização. A equação (2.15) pode ser escrita na forma de um determinante de Slater como:

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_1(\vec{x}_2) \\ \chi_2(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_2) \end{vmatrix}. \quad (2.16)$$

A função de onda de um sistema com N elétrons será, então, uma sobreposição de todas as possíveis permutações de pares de elétrons, cujo determinante é dado por

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_1(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_1(\vec{x}_N) \\ \chi_2(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_2(\vec{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N(\vec{x}_1) & \chi_N(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.17)$$

Na equação (2.17), a condição de que em cada troca de dois elétrons a função de onda muda de sinal é garantida.

2.4 As Equações de Hartree-Fock

Ao longo desse capítulo, as ideias propostas possuem como objetivo determinar as equações de Hartree-Fock (HF). O método HF , foi introduzido por D. Hartree [15, 14] para átomos, aproximando a função de onda total através de um somatório de produtos de funções de ondas espaciais de um único elétron.

Para encontrarmos as equações de HF , iniciaremos falando sobre o teorema variacional, que possui um princípio de desenvolver métodos a fim de encontrar funções que minimizem ou maximizem valores que depende de tais funções. Este teorema parte do princípio de que, se a função de onda satisfaz as condições de contorno para um determinado problema de interesse, o valor esperado do operador hamiltoniano é o limite superior para a energia exata do estado fundamental [3] ou seja,

$$\langle \psi | \hat{H}_{ele} | \psi \rangle \geq E_{EXATA}. \quad (2.18)$$

A equação acima deixa explícito que, se a função de onda for a solução exata do hamiltoniano, então o valor obtido será a energia exata do sistema. Substituindo a equação (2.3) na equação (2.18) e considerando,

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}, \quad (2.19)$$

obtem-se, um valor esperado para energia exata,

$$E = \langle \psi | \hat{H}_{ele} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle), \quad (2.20)$$

no qual os índices i e j representam os spin-orbitais χ_i e χ_j . Sendo assim, a energia é funcional dos spin-orbitais moleculares que pode ser escrita na forma,

$$E[\chi] = \langle \psi | \hat{H}_{ele} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle). \quad (2.21)$$

Atráves do método variacional a expressão da energia descrita pela equação (2.21) pode ser minimizada por um funcional $L[\chi]$ dos spin-orbitais moleculares, desde que esteja sujeito ao vínculo,

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij} = 0, \quad (2.22)$$

o mesmo, garante que os spins-orbitais permaneçam sempre ortonormalizados. Assim o funcional $L[\chi]$, é dada por,

$$L[\chi] = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle) - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}), \quad (2.23)$$

$$L[\chi] = E[\chi] - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}). \quad (2.24)$$

Nessa equação, o primeiro termo dentro do somatório, ε_{ij} são os multiplicadores de Lagrange, e o segundo termo, que está entre parênteses, garante que os spin-orbitais moleculares permaneçam ortonormais [3].

No desenvolvimento desse método, deve-se, primeiramente, impor que $L[\chi]$ seja real e, em seguida, supor que cada um dos spin-orbitais sofram uma pequena variação arbitrária $\delta\chi$, o que acarreta uma variação δL no funcional $L[\chi]$. Finalmente, para que $L[\chi]$ seja mínimo, devemos tomar $\delta L = 0$. Feito isto, obtêm-se o operador de Fock [3],

$$f |\chi_i\rangle = \varepsilon_i |\chi_i\rangle. \quad (2.25)$$

No qual χ_i são autofunções do operador Fock e ε_i as energias dos orbitais. f também pode ser escrito em função dos seus dois operadores,

$$f(\vec{x}_1) = \hat{h}(\vec{x}_1) + \sum_{j=1}^N [J_j(\vec{x}_1) - K_j(\vec{x}_1)], \quad (2.26)$$

sendo que os dois termos dentro do somatório são chamados de operadores de Coulomb e de troca (Pauli), respectivamente, e são escritos como

$$J_j(\vec{x}_1) = \langle \chi_i | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i \rangle, \quad (2.27)$$

e

$$K_j(\vec{x}_1) = \langle \chi_i | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j \rangle. \quad (2.28)$$

A partir deste ponto pode-se definir a energia do orbital χ_i , pois multiplicando à esquerda da equação de Hartree-Fock o complexo conjugado de χ_i e considerando o caso monoelétrônico tem-se,

$$\langle \chi_i | f(\vec{x}_1) | \chi_i \rangle = \langle \chi_i | \varepsilon_i | \chi_i \rangle, \quad (2.29)$$

substituindo o operador de Fock e isolando a energia orbital ε_i , obtem-se

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle + \sum_{j=1}^N (\langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle). \quad (2.30)$$

Agora pode-se obter uma expressão para energia total dependendo de ε_i ,

$$\sum_i^N \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle), \quad (2.31)$$

e substituindo a equação (2.31) na equação (2.21),

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle) = E_{HF}, \quad (2.32)$$

obtendo a energia de Hartree-Fock para o estado fundamental.

Voltando a discussão sobre o operador de Fock, pode-se afirmar que o mesmo é invariante sob transformação unitária. Sendo assim, obtemos a chamada equação canônica de Hartree-Fock

$$f(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_1) = \varepsilon_i \chi_i(\vec{x}_1), \quad (2.33)$$

onde os χ_i são autofunções do operador de Fock tendo como autovalores as energias orbitais ε_i .

O operador de Fock depende da solução da equação (2.33), para cada spin-orbital, existe uma solução que depende de todos os outros spin-orbitais. Deste modo, as equações devem ser resolvidas de forma autoconsistente, através de soluções iterativas.

2.5 Equação de Hartree-Fock-Roothaan

Quando se trata de um sistema de poucos elétrons, a equação (2.33) pode ser resolvida numericamente, mas quando o sistema é relativamente grande, esse tipo de resolução se torna inviável. Essa limitação foi resolvida por Roothaan, ao expandir os orbitais espaciais em termos de um conjunto conhecido de funções bases $\{g_v(\vec{r})\}$ [16], isto é,

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{v=1}^k C_{vi} g_v(\vec{r}), \quad (2.34)$$

no qual, k é o número de funções do conjunto e C_{vi} 's são os coeficientes da expansão que devemos determinar. Vale lembrar que o spin orbital pode ser escrito como o produto de um orbital espacial $\phi_i(\vec{r}_i)$ e pelos seus componentes de spin, α e β , considerando ainda o método HF restrito para o caso em que o sistema possui camada fechada (RHF). Assim,

$$\chi_a(\vec{x}) = \phi_i(\vec{r}) \alpha(\omega), \quad (2.35)$$

$$\chi_b(\vec{x}) = \phi_i(\vec{r}) \beta(\omega), \quad (2.36)$$

ressaltando que as equações (2.35) e (2.36) já foram discutidas anteriormente, a partir das equações (2.11) e (2.12). A partir da discussão anterior pode-se escrever a equação de HF, mas agora na forma espacial,

$$f(\vec{r}_1)\phi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}_1), \quad (2.37)$$

e substituindo a equação (2.34) na equação (2.37) obtém-se:

$$f(\vec{r}_1) \sum_{v=1}^k C_{vi}g_v(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{v=1}^k C_{vi}g_v(\vec{r}_1). \quad (2.38)$$

Vamos definir as matrizes de superposição e de Fock, respectivamente, como

$$S_{\mu\nu} = \langle g_\mu(\vec{r}_1) | g_\nu(\vec{r}_1) \rangle, \quad (2.39)$$

e

$$F_{\mu\nu} = \langle g_\mu(\vec{r}_1) | f(\vec{r}_1) | g_\nu(\vec{r}_1) \rangle. \quad (2.40)$$

Com essas definições, multiplicando a equação (2.38) por $g_\mu^*(\vec{r}_1)$ e integrando, chegamos a

$$\sum_v F_{\mu\nu} C_{vi} - \varepsilon_i \sum_v S_{\mu\nu} C_{vi} = 0, \quad (2.41)$$

que pode ser escrita em uma forma matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon, \quad (2.42)$$

na equação anterior, \mathbf{C} é a matriz quadrada de dimensão k dos coeficientes da expansão C_{vp} ,

$$C = \begin{vmatrix} C_{11} & \cdots & C_{k1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{1k} & \cdots & C_{kk} \end{vmatrix}, \quad (2.43)$$

e ε é a matriz diagonal formada pelas energias orbitais,

$$\varepsilon = \begin{vmatrix} \varepsilon_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \varepsilon_k \end{vmatrix}. \quad (2.44)$$

A equação (2.42) é conhecida como equação Hartree-Fock-Roothaan, que contém as energias orbitais. Vale ressaltar que ela não se encontra na forma canônica e o conjunto de funções base utilizado não é ortogonal, de forma que a matriz S também não é diagonal.

Expandindo os orbitais moleculares em termos de um novo conjunto de funções base $g'_v(\vec{r})$, tem-se:

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{v=1}^k C_{vi} g'_v(\vec{r}). \quad (2.45)$$

Nessa equação, as funções base com linha são combinações das funções base sem linha, logo,

$$g'_v(\vec{r}) = \sum_{\sigma} X_{\sigma v} g_{\sigma}(\vec{r}). \quad (2.46)$$

Substituindo essa equação na equação (2.45), temos

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{v,\sigma} X_{\sigma v} C'_{vi} g_{\sigma}(\vec{r}). \quad (2.47)$$

Fazendo a comparação entre a equação (2.47) e a equação (2.34), vemos que

$$C_{\sigma i} = \sum_v X_{\sigma v} C'_{vi}, \quad (2.48)$$

ou, na forma matricial,

$$\mathbf{C} = \mathbf{X}\mathbf{C}'. \quad (2.49)$$

Fazendo a substituição da matriz \mathbf{C} na equação (2.42), temos

$$\mathbf{F}\mathbf{X}\mathbf{C}' = \mathbf{S}\mathbf{X}\mathbf{C}'\varepsilon, \quad (2.50)$$

agora multiplicando esta equação à esquerda pela sua adjunta (transposta conjugada) de \mathbf{X} , obtemos

$$\mathbf{X}^{\dagger}\mathbf{F}\mathbf{X}\mathbf{C}' = \mathbf{X}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{X}\mathbf{C}'\varepsilon. \quad (2.51)$$

Considerando que a matriz \mathbf{S} é igual à sua transposta conjugada, ou seja, hermiteana, é possível encontrar uma transformação \mathbf{X} , tal que $\mathbf{X}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{X}$ seja uma matriz diagonal.

Definindo a matriz de Fock transformada como

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^{\dagger}\mathbf{F}\mathbf{X}, \quad (2.52)$$

a equação de Hartree-Fock-Roothaan toma a forma simples [3]:

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\varepsilon, \quad (2.53)$$

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

2.6 Teoria de Perturbação de Møller-plesset

A teoria de perturbação de muito corpos, é um dentre os vários métodos teóricos dirigidos para a obtenção sistemática da energia de correlação eletrônica, normalmente utilizando a separação de Møller-Plesset [17, 18, 5, 3] e por isso é comumente chamada de teoria de perturbação de Møller-Plesset (*MPPT - MøllerPlesset Perturbation Theory*). Nesse formalismo, uma pequena perturbação \hat{V} é adicionada ao operador Hamiltoniano $\hat{H}^{(0)}$ não perturbado, *HF* de modo que o hamiltoniano total fica

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V}, \quad (2.54)$$

onde λ é um parâmetro arbitrário. Se a perturbação é suficientemente pequena, a função de onda e a energia podem ser expandidos em termos de λ :

$$\psi_n = \sum_{i=0} \lambda^{(i)} \psi_n^{(i)}, \quad (2.55)$$

$$E_n = \sum_{i=0} \lambda^{(i)} E_n^{(i)}, \quad (2.56)$$

em que o subscrito $n = 1, 2, 3, \dots$ denota diferentes estados discretos.

Utilizando a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (2.57)$$

substituindo a equação (2.54) na mesma e utilizando o subscrito n para informar diferentes estados, tem-se:

$$(\hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V})\psi_n = E_n\psi_n, \quad (2.58)$$

podendo ainda substituir as equações (2.55) e (2.56) na equação (2.58),

$$\left(\hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V}\right) \left(\sum_{i=0} \lambda^{(i)} \psi_n^{(i)}\right) = \left(\sum_{i=0} \lambda^{(i)} E_n^{(i)}\right) \left(\sum_{i=0} \lambda^{(i)} \psi_n^{(i)}\right). \quad (2.59)$$

A solução desta equação para $n = 0$ representa a energia de ordem zero, que é a soma das energias dos orbitais para os elétrons. A solução de primeira ordem $n = 1$ corrige esta energia. Para a obtenção de resultados melhores que os do *HF*, é necessário ir além de primeira ordem. As correções de energia podem ser calculadas para segunda ordem (*MP2*), terceira ordem (*MP3*), ou ordem mais alta [17, 3].

Expandindo os somatórios da equação (2.59) para os três primeiros termos, tem-se:

$$(\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V})(\lambda^0 \psi_n^{(0)} + \lambda^1 \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)}) = (\lambda^0 E_n^{(0)} + \lambda^1 E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)})(\lambda^0 \psi_n^{(0)} + \lambda^1 \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)}), \quad (2.60)$$

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(0)} \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \hat{H}^{(0)} \psi_n^{(2)} + \lambda \hat{V} \psi_n^{(0)} + \lambda^2 \hat{V} \psi_n^{(1)} + \lambda^3 \hat{V} \psi_n^{(2)}) \\ &= E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} + \lambda E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} + \lambda E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + \lambda^2 E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + \lambda^3 E_n^{(1)} \psi_n^{(2)} \\ & \quad + \lambda^2 E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + \lambda^3 E_n^{(2)} \psi_n^{(1)} + \lambda^4 E_n^{(2)} \psi_n^{(2)}. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Percebe-se que λ é um parâmetro de ordenamento tal que para $\lambda \rightarrow 0$, o autovalor exato E_n tende ao autovalor não perturbado $E_n^{(0)}$, notando assim a equação de Schrödinger para o estado não perturbado,

$$\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}. \quad (2.62)$$

Os termos que estão acompanhados por λ compõem a correção de primeira ordem,

$$\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(1)} + \hat{V} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)}, \quad (2.63)$$

assim como os termos que multiplicam λ^2 que definem a correção de segunda ordem,

$$\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(2)} + \hat{V} \psi_n^{(1)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)}, \quad (2.64)$$

e essa sequência segue para ordem mais alta, sabendo que os termos restantes da equação (2.61) ajudam a forma-las.

Analisando a equação (2.63) no qual pode ser reescrita na forma:

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle, \quad (2.65)$$

em que o primeiro termo da equação (2.65) é nulo, quando considerado $\hat{H}^{(0)}$ sendo Hermitiano:

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \psi_n^{(1)} | \hat{H}^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle^* = E_n^{(0)*} \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle^* = 0, \quad (2.66)$$

assim a equação (2.65) pode ser reescrita,

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (2.67)$$

De maneira análoga pode-se definir uma expressão para correção de segunda ordem,

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

conforme mostrado na equação (2.66), assim como ocorreu com o primeiro termo da equação (2.65) e seguindo o mesmo raciocínio para equação (2.68) no qual o primeiro termo também é nulo, tem-se,

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(1)} \rangle. \quad (2.69)$$

Percebe-se que a correção de segunda ordem depende da correção de primeira ordem, por isso é necessário conhecê-la. Para tal, multiplica-se a expressão (2.63) por $\psi_m^{(0)*}$, ($m \neq n$) e integra-se, assim

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = - \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle, \quad (2.70)$$

onde $\hat{H}^{(0)}$ novamente é considerado Hermitiano. Para se obter $E_n^{(2)}$, necessita-se de $|\psi_n^{(1)}\rangle$ que se expande como,

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_m a_m |\psi_m^{(0)}\rangle. \quad (2.71)$$

Como as autofunções de $\hat{H}^{(0)}$ são ortonormais, multiplicando a equação (2.71) por $\langle \psi_m^{(0)} |$, tem-se

$$\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = a_m. \quad (2.72)$$

Substituindo a equação (2.72) em (2.70),

$$a_m = \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (2.73)$$

e equação (2.73) em (2.71),

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle, \quad (2.74)$$

com o propósito de definir $E_n^{(2)}$, por isso, substituindo a equação (2.74) em (2.69), tem-se

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_m^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (2.75)$$

De maneira análoga pode-se definir correções de ordem superior como é o caso para terceira,

$$E_n^{(3)} = \sum_{m,k \neq n} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_k^{(0)} \rangle \langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} - E_n^{(1)} \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_m^{(0)} \rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2}, \quad (2.76)$$

e quarta ordem,

$$\begin{aligned}
E_n^{(4)} = & \sum_{m,k,l \neq n} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_k^{(0)} \rangle \langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_l^{(0)} \rangle \langle \psi_l^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_l^{(0)})} \\
& - 2 (E_n^{(1)}) \sum_{m,k \neq n} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_k^{(0)} \rangle \langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2 (E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \\
& + (E_n^{(1)})^2 \sum_{m,k \neq n} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_m^{(0)} \rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^3} - E_n^{(2)} \sum_{m,k \neq n} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_k^{(0)} \rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2}. \quad (2.77)
\end{aligned}$$

O presente trabalho tem interesse na correção de segunda ordem e nota-se que essa correção para o estado fundamental é sempre negativa qualquer que seja a perturbação \hat{V} . Isto ocorre pois neste caso todos os termos da energia de segunda ordem são negativos, pois $E_n^{(0)}$ é menor que $E_m^{(0)}$.

A teoria de perturbação de Møller-Plesset se baseia na teoria de Rayleigh-Schrödinger no qual considera o Hamiltoniano eletrônico total \hat{H} , sendo a soma do Hamiltoniano sem perturbação $\hat{H}^{(0)}$ e uma perturbação \hat{V} ,

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}. \quad (2.78)$$

Essa teoria tem como base a consideração de que o Hamiltoniano não perturbado $\hat{H}^{(0)}$ é constituído da soma dos operadores de Fock, e considerando $\vec{x}_1 = i$, tem-se

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^N f(i). \quad (2.79)$$

Substituindo a equação (2.26) na equação (2.79), o Hamiltoniano não perturbado $\hat{H}^{(0)}$ é representado por,

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \left\{ \hat{h}(i) + \sum_{j=1}^N [J_j(i) - K_j(i)] \right\}, \quad (2.80)$$

e ainda substituindo a equação (2.19) na equação (2.80), encontra-se,

$$\hat{H}^{(0)} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [J_j(i) - K_j(i)]. \quad (2.81)$$

Sabendo que a perturbação \hat{V} é definida por,

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}^{(0)}, \quad (2.82)$$

no qual, substituindo a equação (2.3) e equação (2.81) na equação (2.82), fica,

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} - \sum_{j=1}^N [J_j(i) - K_j(i)] \right\}. \quad (2.83)$$

Anteriormente ficou evidente que a correção de primeira ordem é informada por,

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle = \langle \psi_n | \hat{V} | \psi_n \rangle, \quad (2.84)$$

desde que $\psi_n^{(0)} = \psi_n$, assim pode-se relacionar,

$$\begin{aligned} E_n^{(0)} + E_n^{(1)} &= \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n | \hat{V} | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | \hat{H}^{(0)} + \hat{V} | \psi_n \rangle \\ &= \langle \psi_n | \hat{V} | \psi_n \rangle, \end{aligned} \quad (2.85)$$

percebendo assim que a correção de primeira ordem recupera a energia de HF,

$$E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_{HF}, \quad (2.86)$$

que também foi representada na equação (2.32), podendo concluir que o método HF é correto até a primeira ordem. Podendo escrever a energia no nível MP2 no qual é dada por,

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_n^{(2)}, \quad (2.87)$$

para tal a correlação apresenta-se a partir da segunda ordem, notando que a energia MP2 é a soma da energia HF e a correção de segunda ordem.

2.7 Teoria do Funcional da Densidade

No ano de 1964, Walter Kohn (norte americano) e seu aluno Pierre Hohenberg (francês) publicaram um artigo [19], que revolucionou a ideia de trabalhar a mecânica quântica. Neste trabalho, eles basearam não em funções de onda, mas na densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, a qual mede a probabilidade de encontrarmos um elétron em uma coordenada (\vec{r}), ou seja, descreve a distribuição de carga em uma molécula. Infelizmente determinar na prática a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ para um sistema real ainda era um problema. Mas a solução foi logo descrita no ano seguinte por Kohn com Lu Sham [20]. Os trabalhos de Kohn e Sham formam a base da Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*), teoria essa revolucionária, aliava uma extrema simplicidade a uma precisão notável. O aprimoramento dos computadores tornou mais viável a resolução das equações de Kohn-Sham, mesmo para sistemas cada vez mais complexos.

A Teoria do Funcional da Densidade vem se destacando nas últimas décadas, pois possui por característica a capacidade de descrever estruturas eletrônicas de moléculas e sólidos. Utilizando a *DFT*, obtém-se, em alguns casos, resultados que possuem maior concordância com dados experimentais. Além disso, esse método é vantajoso pelo seu poder de aplicação para sistemas de tamanho moderado a grande, fornecendo resultados com uma boa precisão química e a um custo computacional relativamente baixo, ao contrário de outros métodos como a teoria de perturbação e o *coupled cluster*. Assim, a eficiência desse método favorece a sua popularização e expansão como mecanismo de resolução de problemas de interesse químico [19, 20, 21, 3].

A ideia básica da *DFT* é admitir que a energia de um sistema de N elétrons pode ser expressa em termos de densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ desse sistema, o qual é um observável quântico, diferente da função de onda, que é um ente matemático. Trabalhos realizados por Walter Kohn e Pierre Hohenberg [19] e, Walter Kohn e Lu Sham [20] apresentam um tratamento da Mecânica Quântica (*MQ*), usando o conceito de densidade eletrônica e não mais de funções de onda. A energia do sistema é considerada um funcional de densidade cuja minimização fornece a energia do estado fundamental do sistema e a sua densidade.

2.7.1 Teoremas de Kohn e Hohenberg

A *DFT* coloca em evidência a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ como variável base para o cálculo de todos os outros observáveis. Pode-se dividir as ideias de Kohn e Hohenberg em dois teoremas para a implementação da *DFT* [19, 20]. Esses teoremas nos garantem que a densidade eletrônica exerce esse papel de variável fundamental.

Primeiro teorema: Estabelece que o potencial externo é um funcional único de $\rho(\vec{r})$ (densidade eletrônica), além de uma constante aditiva.

Então, o primeiro teorema enuncia que qualquer propriedade de um sistema no estado fundamental (não degenerado) pode ser calculada, em princípio de forma exata, a partir da densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja, o teorema garante que podemos escrever a energia como um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental. De fato, é possível obter o potencial externo, $V_{ext}(\vec{r})$, a partir da densidade eletrônica e, assim, conhecer as posições nucleares, o número de elétrons (N), o hamiltoniano, a função de onda do estado fundamental e a respectiva energia. Para ilustrar tal afirmação, tem-se a figura 2.2:

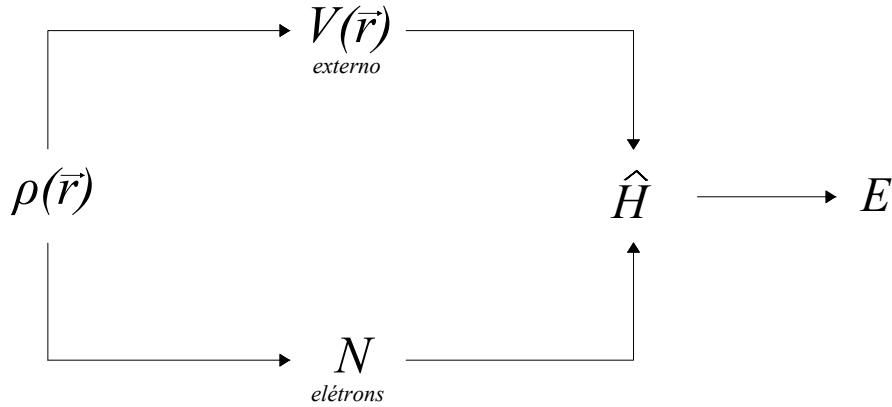


Figura 2.2: Interdependência das variáveis básicas DFT

O esquema anterior é válido para o estado fundamental. De acordo com o esquema proposto, o funcional $\rho(\vec{r})$ define propriedades importantes, como o número de elétrons para o estado de menor energia, mas também pode ser aplicada para estados excitados, pois o hamiltoniano permite retirar as propriedades necessárias (como estrutura eletrônica). Nesse formalismo, a energia é dada por

$$E_0 = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + V_{Ne}[\rho_0], \quad (2.88)$$

o primeiro termo se trata da energia cinética do sistema, o segundo diz respeito à energia potencial de interação entre os elétrons, o terceiro se refere a energia devido ao potencial externo gerado pelos núcleos. O primeiro e segundo termos são independentes do número de elétrons N , da carga nuclear Z e da distância núcleo-elétrons R , ao contrário do que acontece com a equação de Schrödinger. O terceiro termo depende de N , Z e R . Assim o mesmo pode ser escrito como:

$$V_{Ne} = \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext} d(\vec{r}), \quad (2.89)$$

no qual V_{ext} representa o potencial externo gerado pelos núcleos. Substituindo a equação (2.89) na equação (2.88) tem-se,

$$E_0 = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext} d(\vec{r}). \quad (2.90)$$

Os termos T e V_{ee} da equação (2.88) são chamados funcional de Hohenberg-Kohn:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (2.91)$$

As formas explícitas dos dois termos que compõem este funcional são desconhecidas. O termo V_{ee} pode ser separado em duas partes: uma parte coulombiana e outra parte contendo todas as contribuições não clássicas para as interações elétron-elétron:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + V_{ncl}[\rho]. \quad (2.92)$$

Segundo teorema: estabelece que, havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(\vec{r})$, de modo que $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$, e $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja, $E[\tilde{\rho}(\vec{r})] \geq E[\rho(\vec{r})] = E_0$.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn surge com a aplicação da teoria variacional em meio aos conceitos de densidade eletrônica e potencial externo. Quando uma densidade eletrônica aproximada, $\tilde{\rho}(\vec{r})$, está associada a um potencial externo, V_{ext} , a energia resultante, tal como no HF , será sempre maior ou igual à energia exata do estado fundamental,

$$E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + V_{Ne}[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] \geq E_{exata}. \quad (2.93)$$

No entanto, a prova dada por Hohenberg e Kohn só é válida para estados não-degenerados. Contudo, as evidências mostravam que existia dúvida quanto à aplicabilidade desses teoremas para estados degenerados. Esse questionamento foi solucionado por [22], os quais provaram que os teoremas se estendiam para estados degenerados.

2.7.2 Aproximação de Kohn-Sham

Na seção anterior foi comentado que é possível determinar o hamiltoniano a partir de um funcional de densidade de um sistema qualquer, mas, infelizmente, encontrar as propriedades de um sistema com um grande número de interações eletrônicas se torna impeditivo devido maior complexidade. Existe um problema no primeiro teorema de Hohenberg e Kohn, pois o funcional de Hohenberg-Kohn possui termos desconhecidos, sendo energia cinética T e o funcional para repulsão elétron-elétron V_{ee} , assim, não se pode calcular E_0 .

Em 1965, Kohn e Sham verificaram que a maior dificuldade em calcular a energia estava relacionada com a forma como a energia cinética era descrita [20]. Para resolver essa

questão, Kohn e Sham tiveram a ideia de construir um sistema de elétrons “fictícios”, que não interagem uns com os outros, mas cuja densidade é igual à densidade do sistema original. Para isso, os elétrons fictícios são colocados num potencial de Kohn-Sham, escolhido de forma que esta condição seja satisfeita. Como este é um sistema de elétrons independentes (não-interagentes), eles obedecem à equação de Schrödinger.

Utilizando as equações de Kohn-Sham que são idênticas as equações de Hartree-Fock com base em sistemas de equações monoelétronicas autocorrentes, podendo ser resolvidas por métodos iterativos semelhantes, assim resolvendo o problema de N elétrons. As equações de Kohn-Sham são escritas na forma:

$$f^{KS}\chi_a = \varepsilon_a\chi_a, \quad (2.94)$$

no qual esse operador possui mesma função do operador de Fock, informado na equação (2.33). O operador de Kohn-Sham pode ser escrito como:

$$f^{KS} = T_s(\rho) + V_{KS}(\vec{r}), \quad (2.95)$$

em que $T_s(\rho)$ representa a energia cinética para um sistema de partículas não interagentes, expressa em termos da soma sobre N funções monoelétrônicas,

$$T_s(\rho) = \sum_i^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \phi_i \rangle, \quad (2.96)$$

onde as mesmas são reintroduzidas na teoria do funcional da Densidade na forma dos orbitais de Kohn-Sham, ϕ_i . Semelhante ao que acontece no HF , estes orbitais são determinados seguindo a mesma ideia da seção (2.4), que pode ser escrito como:

$$f^{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i, \quad (2.97)$$

com

$$f^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}), \quad (2.98)$$

no qual $V_{KS}(\vec{r})$ é um funcional da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, informado por,

$$V_{KS}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + J[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})], \quad (2.99)$$

o primeiro termo representa o potencial devido à interação elétron-núcleo, o segundo representa o potencial de Coulomb eletrônico, que são informados respectivamente por,

$$V_{ext}(\vec{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|}, \quad (2.100)$$

e

$$J[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}', \quad (2.101)$$

idêntico ao operador J (2.27), mas agora funcional de ρ , onde \vec{r} e \vec{r}' representam as coordenadas de 2 elétrons interagentes. V_{XC} é o termo de troca e correlação (*exchange-correlation* ou *XC*) no qual V_X contém contribuições de troca e V_C correlação. V_{XC} é definido como:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}. \quad (2.102)$$

Substituindo a equação (2.99) na equação (2.98) tem-se:

$$f^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + J[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})], \quad (2.103)$$

onde f^{KS} é um operador monoelétrônico, designado por operador de Kohn-Sham. O operador $V_{KS}[\rho(\vec{r})]$ descreve o potencial efetivo do sistema de referência sem interação. O sistema sem interação está relacionado com o sistema real, através de um potencial efetivo, V_{KS} , tal que:

$$\rho_{KS}(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.104)$$

No sistema original a energia $E_{DFT}[\rho]$, pode ser escrita assim:

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + V_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (2.105)$$

no qual $E_{XC}[\rho]$, é a energia de troca e correlação, que pode ser escrita como:

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_c[\rho] + V_{ncl}[\rho], \quad (2.106)$$

em que $T_c[\rho]$ é a energia residual e $T[\rho]$ se refere a energia cinética exata.

Enfim, a energia de troca e correlação reúne toda a diferença decorrente da substituição do sistema interagente por um sistema não-interagente. Deste modo, torna-se possível calcular a maior parte da energia cinética (o resto sendo fundido na repulsão elétron-elétron não clássica). O funcional de Hohenberg-Kohn que havia sido escrito na seção anterior fica agora representado da seguinte forma:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})], \quad (2.107)$$

onde E_{XC} contém a energia cinética residual e os termos de repulsão, evidenciando que será necessário modelá-lo para conhecê-lo. Existem diversos funcionais para os cálculos via *DFT* e eles diferem-se quanto às formas de aproximarem o valor de V_{XC} definido pela equação (2.102).

As equações Hartree-Fock, assim como as equações de Kohn-Sham, geram equações de um elétron que descrevem sistemas de muitos elétrons. Contudo, as equações Kohn-Sham, são exatas (a princípio), uma vez que incluem os efeitos da correlação eletrônica (troca e correlação) e as soluções delas equivalem, de maneira explícita, à resolução exata do problema variacional da *DFT*.

3 Sistema não Linear

3.1 Óptica não Linear

A linearidade óptica existente entre a luz e a matéria era incontestável até estudos realizados por Maxwell mostrarem que, caso o campo aplicado em uma amostra fosse muito intenso, ela poderia exibir um comportamento óptico não linear. O primeiro efeito observado foi o chamado efeito Kerr eletro-óptico, revelado em 1875. Devido ao fato de não existirem fontes de luz com intensidade suficiente para se detectar outros efeitos na época, não houve avanços significativos em óptica não linear durante os 100 anos subsequentes. Essa situação mudou quando foi produzido o primeiro laser [23]. Quando a matéria sofre a incidência de radiação ocorre a formação de um dipolo elétrico oscilante devido ao campo elétrico da radiação também ser oscilante. Se a intensidade do campo elétrico aplicado for baixa o suficiente, ocorrerá uma polarização linear na matéria, como pode ser observado na figura 3.1.

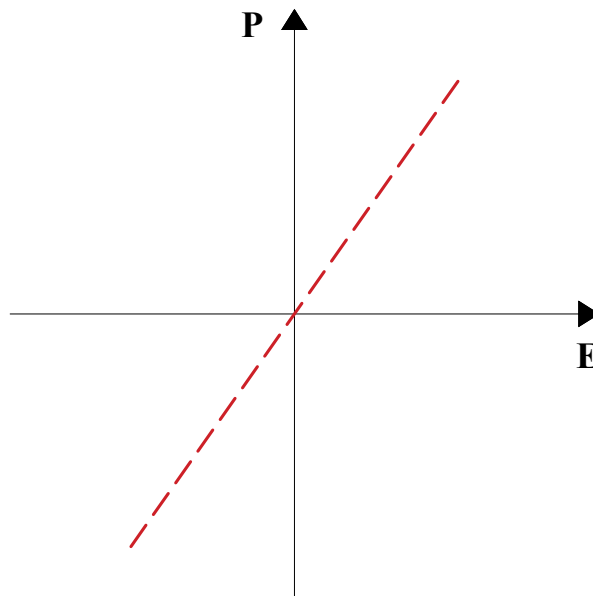


Figura 3.1: Resposta Linear da Polarização (P) Frente ao Campo Elétrico Aplicado (E).

Essa polarização induzida é dada por [24],

$$P = \mu + \chi^{(1)}E, \quad (3.1)$$

onde $\chi^{(1)}$ é a suscetibilidade de primeira ordem. O momento de dipolo, devido aos dipolos permanentes da molécula, é independente do campo elétrico aplicado [24, 25]. Assim como para a polarização linear, também existirá uma resposta não linear por parte da matéria, que surge em virtude da incidência de um campo elétrico muito intenso sobre ela, fazendo com que o material apresente um comportamento não-linear como mostra a figura 3.2.

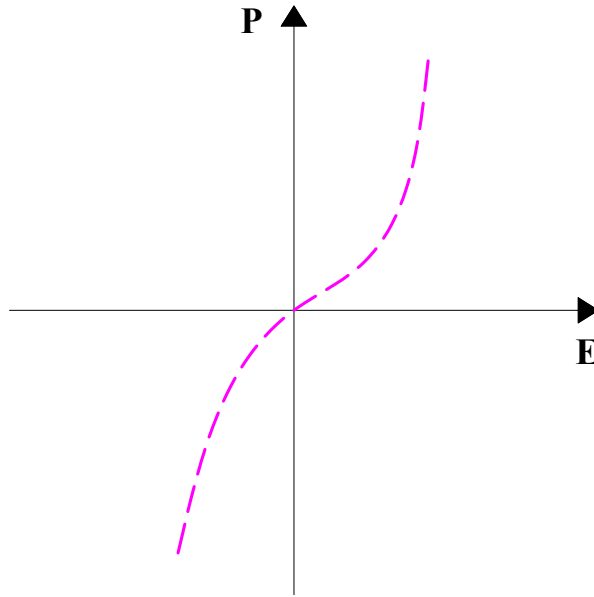


Figura 3.2: Resposta Não Linear da Polarização (P) Frente ao Campo Elétrico Aplicado (E).

Agora, a polarizabilidade é expressa em termos de potências da suscetibilidade [24]:

$$P = \mu + \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^{(2)} + \chi^{(3)}E^{(3)} + \dots, \quad (3.2)$$

onde $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são a segunda e a terceira suscetibilidades, respectivamente. Quando se estuda a não linearidade óptica em nível molecular, as suscetibilidades relevantes $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, etc., são representadas pela polarizabilidade linear (α), pela primeira hiperpolarizabilidade (β) e pela segunda hiperpolarizabilidade (γ), respectivamente. Logo, a polarização passa a ser escrita como:

$$P = \mu + \alpha E + \beta E^{(2)} + \gamma E^{(3)} + \dots. \quad (3.3)$$

Um fenômeno interessante relacionado ao termo quadrático da expressão anterior ocorre quando as energias de dois fótons idênticos são somadas de modo a gerar um único

fóton com o dobro da energia original. Isso significa que a luz emitida pela matéria terá uma frequência duas vezes maior que a frequência do campo incidente. Sendo assim, o comprimento de onda da radiação emitida pela amostra será reduzida pela metade e terá uma cor diferente. [24].

O primeiro termo da equação (3.3) faz referência ao momento de dipolo (μ) que pode ser obtido através das componentes:

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}, \quad (3.4)$$

para a polarizabilidade média $\langle\alpha\rangle$:

$$\langle\alpha\rangle = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3}, \quad (3.5)$$

e para a hiperpolarizabilidade (β_{vec}):

$$\beta_{vec} = \sum_{i=1}^3 \frac{\mu_i \beta_i}{|\mu|}, \quad (3.6)$$

β_{vec} representa a projeção da primeira hiperpolarizabilidade ao longo do momento de dipolo e os seus valores experimentais podem ser obtidos a partir da técnica de geração de segundo harmônico induzido devido à aplicação de um campo externo (EFISH) [27, 26], onde a componente β_i é dada por:

$$\beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3} \sum_{j \neq i} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}). \quad (3.7)$$

Outra quantidade de interesse é a hiperpolarizabilidade intrínseca (β_{tot}), definida pelas componetes:

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2}, \quad (3.8)$$

e a segunda hiperpolarizabilidade média $\langle\gamma\rangle$, é definida como

$$\langle\gamma\rangle = \frac{1}{15} \sum_{ij=x,y,z} (\gamma_{iijj} + \gamma_{ijji} + \gamma_{ijij}) = \frac{1}{15} \sum_{ij=x,y,z} (2\gamma_{iijj} + \gamma_{ijji}). \quad (3.9)$$

Utilizando a simetria de Kleinmann, e considerando o caso estático, a equação (3.9) pode-se ser reduzida,

$$\langle\gamma\rangle = \frac{\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})}{5}. \quad (3.10)$$

Mais uma vez, o número de componentes independentes diferentes de zero de γ é limitado pela regra de permutação, a inversão de sinal, e simetria molecular. Para a anisotropia

Kerr a seguinte definição é utilizada:

$$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle = \sum_{ij=x,y,z} \left(\frac{3\gamma_{ijij} - \gamma_{iijj}}{10} \right). \quad (3.11)$$

Assim o cálculo do valor médio da segunda hiperpolarizabilidade dependendo da frequência do campo pode ser calculado através das várias componentes do tensor através da equação 3.11.

3.2 L-arginina Fosfatada Monohidratada

Com relação aos materiais com características Óptica não Linear (*ONL*), os cristais híbridos orgânicos-inorgânicos se mostraram excelentes candidatos para a sua confecção [28, 29]. Estes sistemas podem exibir elevado comportamento óptico não linear na região do visível e boa estabilidade térmica e mecânica, quando comparados com os cristais orgânicos. Um típico cristal orgânico-inorgânico *ONL* é a L-arginina fosfatada monohidratada ($C_6H_{14}N_4O_2H_3PO_4H_2O$), mais conhecida pela sigla (*LAP*) [12, 30, 31, 32, 33]. A sua unidade cristalográfica assimétrica é composta por uma molécula orgânica quiral [*L-arginina*]⁺, uma molécula inorgânica [H_2PO_4]⁻, e uma molécula de água [30, 33]. Antes de uma análise mais profunda sobre estrutura da *LAP*, convém descrevermos primeiramente a estrutura de um aminoácido, uma vez que a L-arginina compõe esse grupo. Aminoácidos possuem uma estrutura geral definida por átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio, unidos entre si de maneiras características. A figura 3.3 mostra a estrutura geral de um aminoácido. Essa estrutura é composta por um carbono quiral principal, exceto a glicina, denominado de alpha, que liga-se a um grupo amina (NH_2) e a um radical que caracteriza os diferentes tipos de aminoácidos.

O interesse no presente trabalho repousa no aminoácido arginina ($C_6H_{14}N_4O_2$) abreviado por Arg., o qual exerce um papel importante em processos orgânicos, e é absorvido pelo ser humano através da ingestão de alimentos. Existem duas conformações para a arginina: na primeira, os grupos *COOH*, *R* (radical), NH_2 e *H* se organizam no sentido anti-horário e, nesse caso, a arginina é chamada de L-arginina, enquanto que na segunda os mesmos grupos se organizam no sentido horário, sendo denominada de D-arginina. De acordo com [12], a estrutura cristalina da *LAP* pode ser descrita como camadas alternadas de íons de fosfato, íons L-arginina e moléculas de água presas por ligações intermoleculares de hidrogênio de uma

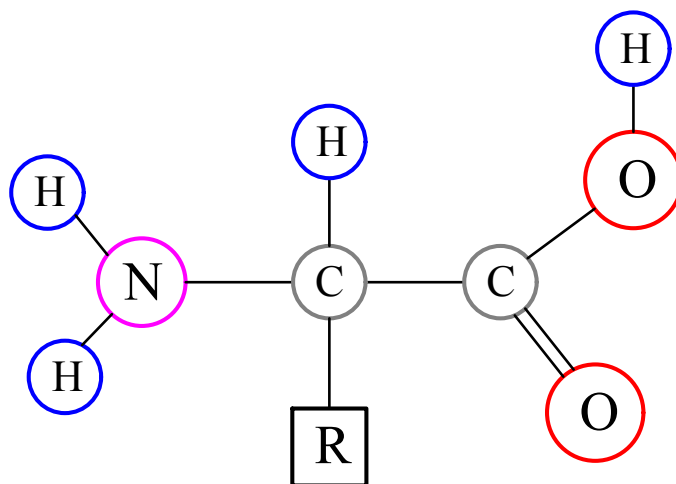


Figura 3.3: Estrutura Geral de um Aminoácido

forma rígida não-centrossimétrica. A cela unitária da estrutura cristalina da *LAP* é mostrada na figura 3.4:

No estado sólido, a *LAP* se cristaliza no sistema monoclinico, que pertence ao grupo de simetria espacial $P2_1$, e os parâmetros da cela unitária são $a = 7,319\text{Å}$, $b = 7,912\text{Å}$, $c = 10,779\text{Å}$, $\beta = 98,05^\circ$ (ângulo cristalográfico entre os eixos a e c) [33]. Observa-se ainda a existência de duas unidades assimétricas por cela unitária. A figura 3.5 mostra a estrutura da *LAP* ao longo do eixo c , que consiste de camadas alternadas de grupos fosfatos e moléculas de argininas empilhadas ao longo do eixo a , presas por ligações de hidrogênio.

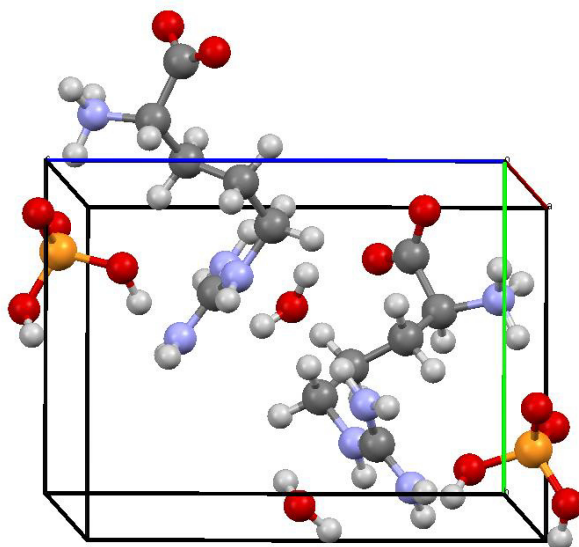


Figura 3.4: Cella Unitária da Estrutura Cristalina da *LAP*

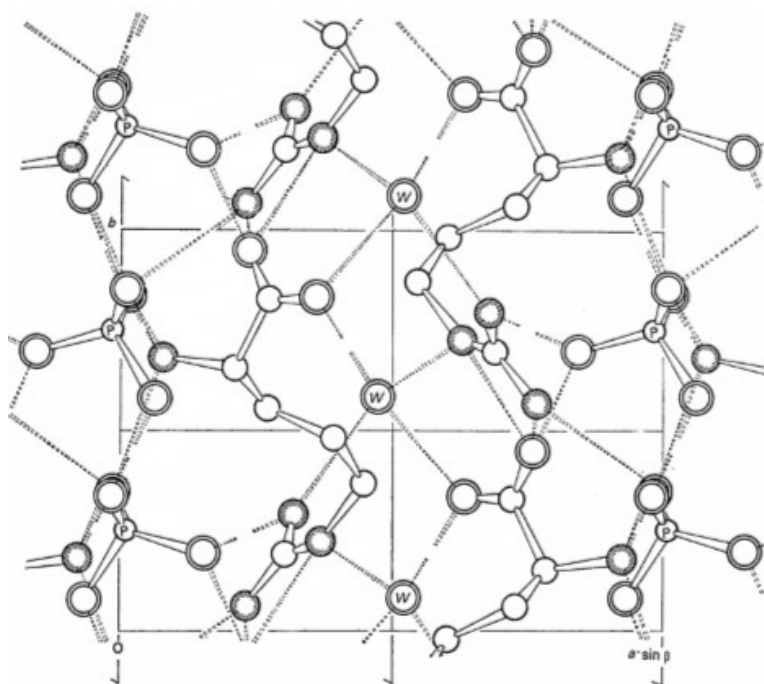


Figura 3.5: Projeção do Cristal de *LAP* ao Londo do eixo c . Os Átomos de Oxigênio são Identificados por Duplos Círculos, Nitrogênio por Círculos Hachurados e os Carbonos por Círculos Simples. As Ligações de Hidrogênio são Mostradas pelas Linhas Duplas Tracejadas. A Molécula de Água é Representada por W [12].

4 Resultados e discussão

Nesse trabalho foi feita uma abordagem supramolecular através da qual é possível detectar os efeitos da polarização do meio sobre as propriedades elétricas da *LAP*. Nesse aspecto, as moléculas vizinhas são vistas como cargas pontuais. Esta aproximação se baseia no fato de que as interações entre moléculas são, predominantemente, de natureza eletrostática e leva em conta os efeitos eletrostáticos de longo alcance [34, 35].

A figura 4.1 mostra uma molécula de *LAP* envolvida por outras unidades iguais, considerando as instalações nucleares de 249 unidades assimétricas como sendo cargas pontuais, caracterizando um conjunto de celas unitárias $5 \times 5 \times 5$, no qual cada cela unitária contém 2 unidades assimétricas. Totalizando um arranjo com 250, sendo 37 átomos por molécula tem-se um total de 9250 átomos no qual 37 desses formam a *LAP* que será envolvida pelo restante. Para levar em conta os efeitos de polarização eletrônicos, utilizou-se o processo iterativo para determinar as propriedades elétricas para a *LAP* envolvida.

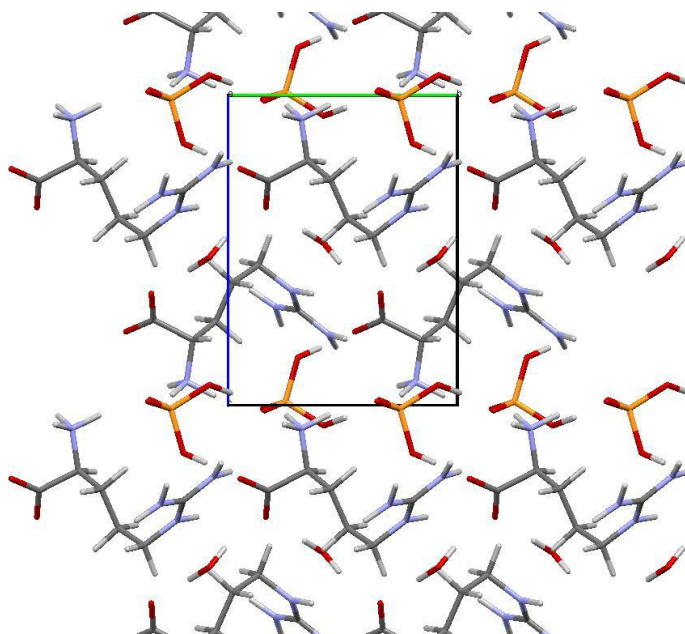


Figura 4.1: Projeção ao longo do eixo *a* do cristal mostrando a unidade assimétrica da *LAP* envolvida no campo de polarização das moléculas das unidades envolvidas tratadas como cargas pontuais.

A aplicação de cálculos também se faz necessária para a definição dessas propriedades, dessa forma incorporou-se a *LAP* na distribuição das cargas pontuais das 249 unidades circundantes. Essas taxas de incorporação são representadas por cargas atômicas parciais utilizando *MP2* e *DFT* empregando o conjunto de funções base $6 - 311 + G(d)$ determinadas a partir de um encaixe eletrostático *ChelpG*. Estas cargas foram colocadas em todos os pontos correspondentes das unidades atômicas assimétricas em torno da unidade central. Primeiramente obtêm-se as cargas elétricas para a *LAP* isolada e, posteriormente inicia-se o procedimento iterativo com cargas atômicas obtidas a partir do primeiro passo. O processo é repetido e um novo cálculo é então realizado na presença de incorporação eletrostática para se obter os novos valores das cargas atômicas. Este procedimento é repetido até que a convergência do momento de dipolo para o cristal seja atingido. Em cada ponto do processo iterativo serão efetuados cálculos cujo objetivo também será definir as propriedades elétricas lineares e não lineares.

No nível de teoria *DFT* serão utilizados os funcionais de densidade *B3LYP*, *B2PLYP*, *WB97*, *M06HF*, *CAM-B3LYP*. O funcional *B3LYP* consiste no funcional híbrido *DFT/HF* para a troca com três parâmetros devido a Becke [36] combinado com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr [37].

Os resultados aqui listados foram realizados através do cluster do Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis (*QTEA*), localizado no câmpus Ciências Exatas e Tecnológicas - Henrique Santillo da Universidade Estadual de Goiás, por meio do programa computacional Gaussian 09 [40].

As propriedades elétricas serão mostradas a partir do próximo tópico, no qual abordou-se a evolução dos valores do momento de dipolo (μ), da polarizabilidade linear (α), da primeira hiperpolarizabilidade (β) e da segunda hiperpolarizabilidade (γ), com respeito ao número de iterações consideradas, tanto a *LAP* isolada, quanto envolvida por outras moléculas de *LAP*. Os efeitos de polarização nas propriedades supracitadas para a *LAP* já foram estudados anteriormente [38] nos níveis Hartree-Fock (*HF*) e Møller-Plesset de segunda ordem (*MP2*), usando os conjuntos de funções base $6 - 311 + G(d)$, $6 - 311 + +G(d, p)$, $6 - 311 + +G(2d, 2p)$ [39].

4.1 Momento de dipolo

O cálculo do momento de dipolo do cristal de *LAP* foi primeiramente efetuado no nível *MP2*. A tabela 4.1 mostra o resultado dessa propriedade para esse cristal com os respectivos números de iteração. A aplicabilidade da abordagem supramolecular e do esquema de polarização eletrostática é vantajosa em virtude da rápida convergência do momento de dipolo do cristal ao longo do processo iterativo, sendo assim, foram consideradas apenas 5 iterações. Uma visualização alternativa dessa convergência fica explícita na figura 4.2.

O conjunto de funções base utilizado nesse trabalho é reconhecidamente bom, tendo sido empregado anteriormente [38] no estudo do mesmo, em um trabalho que apresentou resultados satisfatórios quando comparados com dados experimentais [33]. O valor do momento de dipolo para a *LAP* envolvida é de 33,26 *D* (Debye), mostrando assim um aumento de 8,55% em comparação com o resultado da *LAP* isolada, 30,64*D*. Resultados similares para o momento de dipolo, considerando os efeitos de campo do cristal, têm sido relatados por [41, 42]. Os valores apresentados aqui neste nível de teoria são bons, pois diferem em apenas 3,79% quando comparados com os respectivos resultados experimentais para *LAP* envolvida, estimado por volta de 32*D* [33].

Tabela 4.1: *MP2/6 – 311 + G(d) Resultados da resultante do momento dipolo (D)*

Número de Iterações	μ
0	30,64
1	32,58
2	33,09
3	33,22
4	33,25
5	33,26

O momento de dipolo do cristal de *LAP* também foi calculado no nível *DFT* utilizando os funcionais *WB97*, *M06HF*, *CAM – B3LYP*, *B3LYP* e *B2PLYP*. Os resultados são listados nas tabelas de 4.2 à 4.6 e a cada tabela corresponde um gráfico que mostra os valores de μ para cada número de iteração (Apêndice A). Nesse nível, nota-se uma rápida convergência do momento de dipolo para todos os funcionais utilizados. Os números mostrados nas tabelas

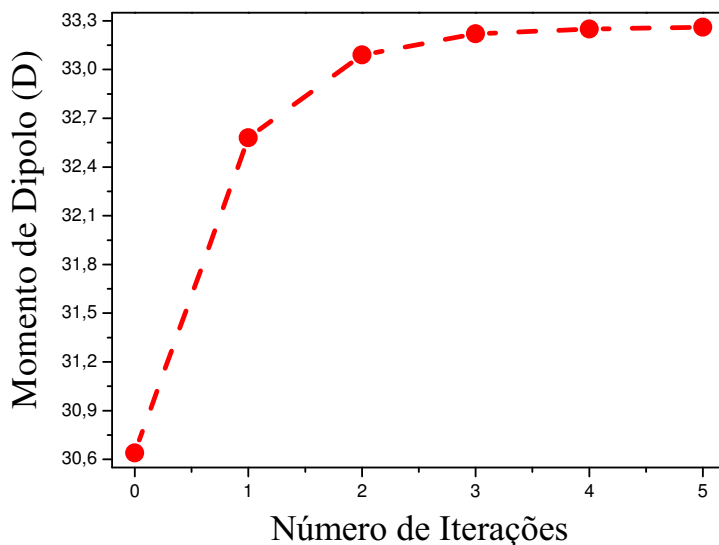


Figura 4.2: Evolução dos valores do momento de dipolo da *LAP* com o respectivo número de iterações (conjunto cela unitária $5 \times 5 \times 5$)

de 4.2 à 4.6 levam em conta cinco passos, pois a convergência ocorre dessa forma para todos os funcionais.

Após a exposição dos valores para o momento de dipolo, nota-se características diferentes entre os funcionais. Ao analisar cada funcional, considerando a molécula isolada e envolvida, verifica-se, a partir dos diferentes valores, um crescimento percentual. Assim, no funcional *WB97*, os valores do momento de dipolo resultante são $30,93D$ para a molécula isolada e $33,42D$ para a molécula envolvida, evidenciando um aumento de $7,45\%$. Em *M06HF* há $31,45D$ (isolada) e $33,89D$ (envolvida), resultando em $7,20\%$. Em seguida, em *CAM-B3LYP*, notam-se $30,80D$ (isolada) e $33,34D$ (envolvida), obtendo $7,62\%$. Depois, em *B3LYP*, percebem-se $30,34D$ (isolada) e $33,01D$ (envolvida), gerando $8,09\%$. Por último, em *B2PLYP*, apresentam-se $30,45D$ (isolada) e $33,11D$ (envolvida), e, como acontece com os outros funcionais, houve também uma elevação percentual, no caso, de $8,03\%$.

Nas tabelas de 4.2 à 4.6, quando comparados os valores para a molécula envolvida com o mesmo dado experimental $32D$ [33], observam-se porcentagens distintas. Assim, considerando a molécula mencionada, os resultados $33,42D$ (*WB97*); $33,89D$ (*M06HF*); $33,34D$ (*CAM - B3LYP*); $33,01D$ (*B3LYP*); $33,11D$ (*B2PLYP*) correspondem, respectivamente, aos percentuais $4,44\%$, $5,91\%$, $4,19\%$, $3,16\%$, $3,47\%$. Estabelecendo um percentual compara-

Tabela 4.2: *WB97/6-311+G(d)* Resultados das componentes do momento dipolo e sua resultante (D), onde NI representa o número de iterações

NI	μ_x	μ_y	μ_z	μ
0	2,21	30,62	3,80	30,93
1	3,72	32,54	1,30	32,78
2	4,09	32,99	1,62	33,28
3	4,09	33,12	1,37	33,38
4	4,12	33,13	1,42	33,41
5	4,12	33,14	1,39	33,42

Tabela 4.3: *M06HF/6-311+G(d)* Resultados das componentes do momento de dipolo e sua resultante (D), onde NI representa o número de iterações

NI	μ_x	μ_y	μ_z	μ
0	2,42	31,13	3,76	31,45
1	3,88	33,01	1,29	33,26
2	4,29	33,43	1,56	33,74
3	4,30	33,55	1,32	33,85
4	4,33	33,57	1,36	33,88
5	4,33	33,58	1,33	33,89

tivo entre as componentes e a resultante para todos os funcionais, temos uma diferença entre μ_x e μ de 87,25% a 87,70%, μ_y e μ de 0,84% a 0,88% e entre μ_z e μ de 95,41% a 96,04%. Assim a componente μ_y possui valores mais aproximados da resultante, portanto assume maior contribuição para a resultante do momento de dipolo. Depois da comparação entre os resultados para o nível *DFT* e experimental dos valores de momento de dipolo resultante faremos um comparativo desses mesmos valores, mas agora entre nível de teoria *MP2* e *DFT* com o conjunto de funções base 6 – 311 + $G(d)$ para ambos, mostrado na tabela 4.7.

Ao comparar os valores para a molécula envolvida no nível *DFT*, utilizando diferentes funcionais, com o valor invariável de 33,26D (*MP2*), obtêm-se percentuais variados. Desse

Tabela 4.4: *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* Resultados das componentes do momento dipolo e sua resultante (D), onde NI representa o número de iterações

NI	μ_x	μ_y	μ_z	μ
0	2,21	30,48	3,86	30,80
1	3,64	32,44	1,38	32,67
2	4,06	32,89	1,64	33,18
3	4,07	33,02	1,40	33,30
4	4,11	33,04	1,44	33,33
5	4,11	33,06	1,41	33,34

Tabela 4.5: *B3LYP/6-311+G(d)* Resultados das componentes do momento dipolo e sua resultante (D), onde NI representa o número de iterações

NI	μ_x	μ_y	μ_z	μ
0	2,18	29,10	4,03	30,34
1	3,58	32,07	1,48	32,30
2	4,03	32,54	1,76	32,83
3	4,04	32,68	1,50	32,97
4	4,08	32,71	1,55	33,00
5	4,08	32,73	1,55	33,01

modo, em *WB97*, ao comparar o valor $33,42D$ (*DFT*) com $33,26D$ (*MP2*), nota-se uma diferença de 0,48%. Assim, seguindo o mesmo raciocínio comparativo, mantendo fixo o número de *MP2*, verifica-se que, para $33,89D$ (*M06HF*), tem-se 1,89%; para $33,34D$ (*CAM – B3LYP*), 0,24%, para $33,01D$ (*B3LYP*), 0,76%; por último, para $33,11D$ (*B2PLYP*), percebe-se uma diferença de 0,45%.

Os funcionais de densidade, *B2PLYP* e *B3LYP* citados nas tabelas 4.5 e 4.6, respectivamente, obtiveram resultados mais próximos quando comparados aos resultados tanto no nível *MP2*, citados na tabela 4.1, quanto ao dado experimental. O funcional *B3LYP* possui valor de momento de dipolo $33,01D$ e o resultado experimental é estimado por volta

Tabela 4.6: *B2PLYP/6-311+G(d)* Resultados das componentes do momento dipolo e sua resultante (D), onde NI representa o número de iterações

NI	μ_x	μ_y	μ_z	μ
0	2,21	30,11	4,00	30,45
1	3,62	32,17	1,49	32,41
2	4,07	32,64	1,76	32,94
3	4,08	32,78	1,51	33,06
4	4,12	32,81	1,55	33,10
5	4,12	32,82	1,52	33,11

Tabela 4.7: Resultados dos momentos de dipolo (resultante) (D), onde NI representa o número de iterações

NI	<i>MP2</i>	<i>WB97</i>	<i>M06HF</i>	<i>CAM – B3LYP</i>	<i>B3LYP</i>	<i>B2PLYP</i>
0	30,64	30,93	31,45	30,80	30,34	30,45
1	32,58	32,78	33,26	32,67	32,30	32,41
2	33,09	33,28	33,74	33,18	32,83	32,94
3	33,22	33,38	33,85	33,30	32,97	33,07
4	33,25	33,41	33,88	33,33	33,00	33,10
5	33,26	33,42	33,89	33,34	33,01	33,11

de $32D$ quando a *LAP* está envolvida, tendo uma diferença aproximada de 3,06%. Sendo assim, o nível de teoria *DFT* foi mais adequado do que o nível *MP2* para tratar este sistema específico. Os resultados apresentados para o momento de dipolo (μ) da *LAP* mostraram que a abordagem eletrostática é satisfatória, uma vez que os valores obtidos são próximos do resultado experimental.

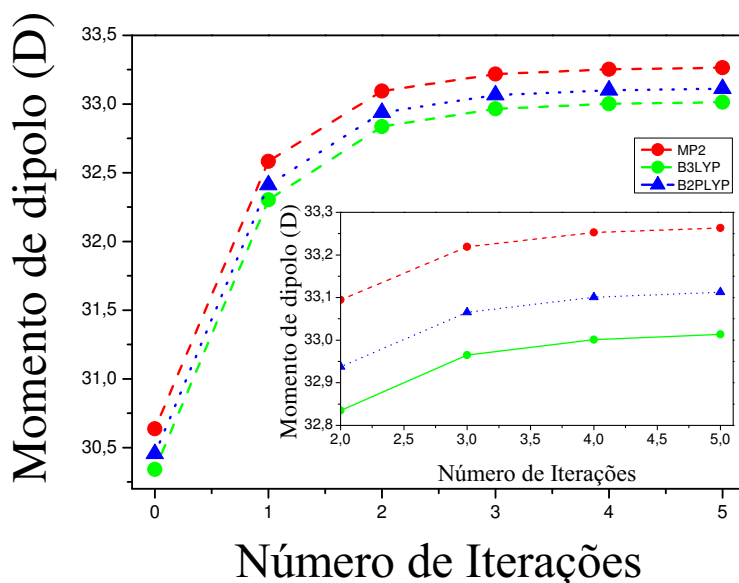


Figura 4.3: Evolução dos valores do momento de dipolo da *LAP* com o respectivo número de iterações (conjunto cela unitária $5 \times 5 \times 5$)

4.2 Polarizabilidade Linear

A partir de agora, passamos à discussão dos resultados para a polarizabilidade linear (α) da *LAP*. Os cálculos foram realizados considerando um conjunto finito, contendo uma unidade central assimétrica cercado por 249 unidades assimétricas cujas instalações nucleares são tratadas como cargas pontuais simples.

Os cálculos para a propriedade que será apresentada nessa seção foram realizados no nível *DFT*, para cada um dos seguintes funcionais: *WB97*, *M06HF*, *CAM – B3LYP*, *B3LYP* e *B2PLYP* e utilizando o conjunto de funções base $6 - 311 + G(d)$. Os resultados obtidos para α da *LAP* estão listados nas tabelas de 4.8 à 4.12 e são mostrados também na forma de gráficos (Apêndice B). A aplicabilidade da abordagem supramolecular e um esquema de polarização eletrostática é vantajosa em virtude da rápida convergência também para a polarizabilidade linear do cristal ao longo do processo iterativo, sendo assim, como aconteceu com μ , os cálculos realizados para α levam em conta cinco passos, ocorrendo a convergência no quinto passo para todos os funcionais.

Dentro desse contexto, faremos comparações entre os dados de α considerando a molécula isolada e não isolada. Realizaremos ainda a comparação com dados obtidos através

do nível descrito anteriormente e o nível de teoria *MP2* [38]. Infelizmente a comparação dos resultados com dados experimentais não será possível, como na seção anterior, devido inexistência dessa informação na literatura.

Tabela 4.8: *WB97/6-311+G(d)* Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante ($10^{-24}esu$), onde NI representa o número de iterações

NI	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	α
0	23,78	-0,33	23,31	2,75	-0,15	21,64	22,91
1	23,01	-0,32	22,55	2,84	0,33	21,03	22,20
2	22,94	-0,33	22,48	2,83	0,44	20,96	22,12
3	22,92	-0,32	22,50	2,83	0,48	20,96	22,13
4	22,92	-0,32	22,49	2,83	0,49	20,96	22,12
5	22,92	-0,32	22,49	2,83	0,50	20,96	22,12

Tabela 4.9: *M06HF/6-311+G(d)* Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante ($10^{-24}esu$), onde NI representa o número de iterações

NI	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	α
0	23,30	-0,54	22,84	2,61	-2,66	21,23	22,46
1	22,61	-0,55	22,26	2,67	0,45	20,75	21,87
2	22,53	-0,56	22,19	2,67	0,58	20,69	21,80
3	22,51	-0,56	22,21	2,66	0,63	20,69	21,80
4	22,50	-0,56	22,21	2,66	0,64	20,69	21,80
5	22,50	-0,56	22,21	2,66	0,64	20,69	21,80

Os valores da polarizabilidade linear resultantes para o funcional *WB97* são, para a molécula isolada, $22,91 \times 10^{-24}esu$ e, para molécula envolvida, $22,12 \times 10^{-24}esu$, evidenciando uma redução de 3,45%. Ao comparar os valores para o nível *MP2* [38], em torno de $22,51 \times 10^{-24}esu$ e $22,12 \times 10^{-24}esu$ com o nível *DFT* (molécula envolvida), nota-se uma diferença de 1,73%. Em *M06HF*, têm-se $22,46 \times 10^{-24}esu$ (isolada) e $21,80 \times 10^{-24}esu$ (envolvida), notando uma redução de 2,94%. Da mesma forma após comparar o valor fixo *MP2* com o

Tabela 4.10: *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante ($10^{-24}esu$), onde NI representa o número de iterações

NI	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	α
0	24,08	-0,41	23,79	2,78	-0,27	21,98	23,28
1	23,22	-0,385	22,83	2,86	0,28	21,23	22,42
2	23,10	-0,39	22,71	2,86	0,41	21,12	22,31
3	23,08	-0,38	22,73	2,85	0,46	21,11	22,31
4	23,08	-0,38	22,72	2,85	0,47	21,11	22,30
5	23,08	-0,38	22,72	2,85	0,48	21,11	22,30

Tabela 4.11: *B2PLYP/6-311+G(d)* Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante ($10^{-24}esu$), onde NI representa o número de iterações

NI	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	α
0	24,66	-0,46	24,54	2,88	-0,36	22,52	23,91
1	23,68	-0,42	23,34	2,96	0,27	21,62	22,88
2	23,55	-0,43	23,20	2,96	0,42	21,50	22,75
3	23,53	-0,42	23,21	2,95	0,47	21,49	22,74
4	23,52	-0,42	23,21	2,95	0,48	21,48	22,74
5	23,52	-0,43	23,21	2,95	0,49	21,48	22,74

nível *DFT*, encontra-se 3,15%. Em *CAM – B3LYP* registram-se $23,28 \times 10^{-24}esu$ (isolada) e $22,30 \times 10^{-24}esu$ (envolvida), obtendo redução de 4,21%. E, fazendo a comparação entre *MP2* e *DFT*, chega-se ao percentual de 0,93%.

Nos últimos funcionais, também mantém-se a mesma analogia. Em *B2PLYP*, verifica-se $23,91 \times 10^{-24}esu$ (isolada) e $22,74 \times 10^{-24}esu$ (envolvida), e uma diminuição de 4,89%. Assim, ao comparar o *MP2* com *DFT*, observa-se 1,02%. E, em *B3LYP*, apresentam-se $24,29 \times 10^{-24}esu$ (isolada) e $22,89 \times 10^{-24}esu$ (envolvida), e uma atenuação de 5,80%. Buscando a mesma relação entre *MP2* e *DFT*, encontra-se a diferença de 1,66%.

Quando comparados os níveis *DFT* e *MP2* notou-se que o funcional *CAM – B3LYP*

Tabela 4.12: *B3LYP/6-311+G(d)* Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante ($10^{-24}esu$), onde NI representa o número de iterações

NI	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	α
0	24,91	-0,56	25,08	2,91	-0,46	22,89	24,29
1	23,79	-0,47	23,56	2,98	0,28	21,77	23,04
2	23,65	-0,49	23,41	2,98	0,43	21,63	22,90
3	23,63	-0,48	23,43	2,97	0,50	21,62	22,90
4	23,62	-0,48	23,42	2,97	0,51	21,61	22,89
5	23,62	-0,48	23,43	2,97	0,52	21,61	22,89

obteve a menor diferença percentual, por outro lado o funcional *M06HF* mostrou uma maior diferença. Para o caso onde a molécula da *LAP* está envolvida têm-se uma redução da polarizabilidade linear resultante, quando comparado com o caso isolado, acontecendo o mesmo, para todos os funcionais descritos anteriormente e com um percentual diferente de funcional para funcional. Nota-se que para todos os funcionais as componentes de α sofreram variações significativas devido os efeitos de polarização ambiente ao longo do processo iterativo, como aumento nos resultados de α_{xy} , α_{xz} e α_{yz} e redução na magnitude dos valores de α_{xx} , α_{yy} e α_{zz} .

4.3 Primeira Hiperpolarizabilidade

Nas duas seções anteriores apresentou-se os valores e discussões sobre momento de dipolo e polarizabilidade linear, as quais referem-se a respostas lineares para o cristal da *LAP*, mas a partir de agora inicia-se a abordagem dos resultados para respostas não lineares, primeira hiperpolarizabilidade (β) e segunda hiperpolarizabilidade (γ) desse cristal. Os resultados para β , assim como, μ e α também foram realizados no nível *DFT*, utilizando os mesmos funcionais e conjunto de funções base.

Utilizou-se cinco passos para mostrar os valores de β , notando uma convergência no quinto passo para todos os funcionais, assim como aconteceu para μ e α . As tabelas de 4.13 à 4.17 mostram os resultados de β da *LAP* com os respectivos números de iteração e uma visualização alternativa dessa convergência fica evidente nos gráficos (Apêndice C). Ao longo

da apresentação de dados, faremos comparações com resultados de β considerando a molécula isolada e não isolada, e entre dados obtidos no nível descrito anteriormente e *MP2* [38]. Devido a inexistência de dados experimentais na literatura para β , não será possível a comparação com os resultados obtidos nesse trabalho.

Tabela 4.13: *WB97/6-311+G(d)* Resultados dos componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante ($10^{-30}esu$), onde NI representa o número de iterações

NI	0	1	2	3	4	5
β_{xxx}	0,37	-0,34	-0,61	-0,63	-0,64	-0,64
β_{xxy}	1,98	1,82	1,77	1,77	1,77	1,77
β_{xyy}	0,19	0,14	0,10	0,11	0,10	0,10
β_{yyy}	2,24	2,05	1,20	2,02	2,02	2,02
β_{xxz}	-0,40	-0,14	-0,20	-0,16	-0,17	-0,17
β_{xyz}	0,26	0,27	0,28	0,28	0,28	0,28
β_{yyz}	0,29	0,84	0,80	0,86	0,86	0,86
β_{xzz}	3,91	-0,17	-0,23	-0,24	-0,24	-0,24
β_{yzz}	0,80	0,70	0,68	0,70	0,70	0,70
β_{zzz}	-0,27	0,63	0,47	0,56	0,56	0,56
β_x	0,60	-0,38	-0,74	-0,76	-0,78	-0,78
β_y	5,03	4,56	4,44	4,48	4,49	4,49
β_z	-0,37	1,33	1,08	1,26	1,23	1,25
β_{total}	5,08	4,77	4,66	4,71	4,72	4,73
β_{vec}	4,98	4,54	4,36	4,40	4,41	4,41

A primeira hiperpolarizabilidade (β_{tot}) para o funcional *WB97* possui um valor de $5,08 \times 10^{-30}esu$, quando a molécula está isolada e $4,73 \times 10^{-30}esu$ para a molécula envolvida, percebendo uma redução por volta de 6,89%. Possuímos ainda a primeira hiperpolarizabilidade (β_{vec}) com o valor de $4,98 \times 10^{-30}esu$, para a molécula isolada, e $4,41 \times 10^{-30}esu$ para a molécula envolvida, existindo também uma redução, mas com uma porcentagem diferente quando comparada com (β_{tot}), por volta de 11,45%. Quanto à análise das componentes, temos que (β_y) possui um valor de $4,49 \times 10^{-30}esu$, para a molécula envolvida, podendo realizar comparações com (β_{tot}) e (β_{vec}), para tal, temos uma diferença percentual de 5,34% e 1,78%

Tabela 4.14: *M06HF/6-311+G(d)* Resultados dos componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante ($10^{-30}esu$), onde NI representa o número de iterações

NI	0	1	2	3	4	5
β_{xxx}	0,39	-0,31	-0,52	-0,55	-0,55	-0,56
β_{xxy}	1,88	1,81	1,79	1,81	1,81	1,81
β_{xyy}	0,20	0,13	0,10	0,11	0,10	0,10
β_{yyy}	1,61	1,77	1,80	1,84	1,85	1,85
β_{xxz}	-0,34	-0,18	-0,23	-0,20	-0,20	-0,20
β_{xyz}	0,23	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23
β_{yyz}	0,42	0,86	0,84	0,90	0,90	0,90
β_{xzz}	0,019	-0,20	-0,26	-0,26	-0,27	-0,27
β_{yzz}	0,57	0,60	0,62	0,65	0,65	0,65
β_{zzz}	-0,07	0,64	0,54	0,62	0,62	0,63
β_x	0,61	-0,38	-0,67	-0,70	-0,72	-0,72
β_y	4,06	4,18	4,21	4,29	4,31	4,31
β_z	0,01	1,32	1,15	1,33	1,31	1,33
β_{total}	4,11	4,40	4,42	4,54	4,56	4,57
β_{vec}	4,07	4,15	4,14	4,21	4,23	4,23

respectivamente. Quando comparados os valores de β_{tot} entre *DFT* e *MP2* para a molécula envolvida, não houve diferença percentual, pois em nível *MP2*, tem-se o valor em torno de $4,73 \times 10^{-30}esu$ [38].

Em *M06HF* (β_{tot}), verificam-se $4,11 \times 10^{-30}esu$ (isolada) e $4,57 \times 10^{-30}esu$ (envolvida), percebendo um aumento por volta de 11,19%. Há ainda (β_{vec}) $4,07 \times 10^{-30}esu$, (isolada) e $4,24 \times 10^{-30}esu$ (envolvida), existindo também uma intensificação, mas com uma porcentagem distinta quando comparada com (β_{tot}), por volta de 4,18%. Quanto ao estudo das componentes, tem-se que (β_y) possui um valor de $4,31 \times 10^{-30}esu$ (envolvida), sendo possível comparar com (β_{tot}) e (β_{vec}), logo encontra-se uma diferença percentual de 6,03% e 1,86% respectivamente. Analogia com outro nível de teoria é viável, pois o resultado para (β_{tot}) em nível *MP2* [38], para a molécula envolvida é em torno de $4,73 \times 10^{-30}esu$, e para *DFT*, em

Tabela 4.15: *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* Resultados dos componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante ($10^{-30}esu$), onde NI representa o número de iterações

NI	0	1	2	3	4	5
β_{xxx}	0,5880	-0,37	-0,67	-0,71	-0,72	-0,72
β_{xxy}	2,4847	2,06	2,00	2,00	2,00	2,00
β_{xyy}	0,05	0,05	-0,02	-0,01	-0,02	-0,02
β_{yyy}	3,83	2,77	2,70	2,72	2,74	2,74
β_{xxz}	-0,48	-0,15	-0,21	-0,16	-0,17	-0,16
β_{xyz}	0,26	0,26	0,27	0,27	0,27	0,27
β_{yyz}	0,04	0,84	0,81	0,90	0,89	0,90
β_{xzz}	0,02	-0,22	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30
β_{yzz}	1,46	0,90	0,87	0,89	0,90	0,90
β_{zzz}	-0,94	0,45	0,36	0,46	0,46	0,47
β_x	0,66	-0,54	-0,97	-1,02	-1,04	-1,04
β_y	7,78	5,71	5,56	5,61	5,64	5,64
β_z	-1,37	1,14	0,96	1,20	1,17	1,21
β_{total}	7,92	5,85	5,72	5,83	5,85	5,86
β_{vec}	7,57	5,66	5,44	5,49	5,51	5,51

torno de $4,57 \times 10^{-30}esu$, percebendo uma diferença de 3,38%.

No funcional *CAM – B3LYP* (β_{tot}), obtêm-se $7,92 \times 10^{-30}esu$ (isolada) e $5,87 \times 10^{-30}esu$ (envolvida), acontecendo uma redução por volta de 25,88%. Há (β_{vec}) com $7,57 \times 10^{-30}esu$, (isolada) e $5,52 \times 10^{-30}esu$ (envolvida), existindo também uma redução, entretanto com uma porcentagem diferente quando comparada com (β_{tot}), por volta de 27,08%. Quanto às componentes, temos que (β_y) possui um valor de $5,65 \times 10^{-30}esu$ (envolvida), podendo novamente comparar com (β_{tot}) e (β_{vec}), cujo o resultado é uma diferença percentual de 3,89% e 2,30% respectivamente. A relação com outro nível de teoria é executável, pois o resultado para (β_{tot}) em nível MP2 [38], é em torno de $4,73 \times 10^{-30}esu$ (envolvida) e para *DFT*, em torno de $5,87 \times 10^{-30}esu$, Chegando a uma diferença de 24,10%.

Ao analisar *B3LYP* (β_{tot}), encontram-se $18,65 \times 10^{-30}esu$ (isolada) e $9,43 \times 10^{-30}esu$

Tabela 4.16: *B3LYP/6-311+G(d)* Resultados dos componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante ($10^{-30}esu$), onde NI representa o número de iterações

NI	0	1	2	3	4	5
β_{xxx}	0,71	-0,44	-0,87	-0,92	-0,94	-0,94
β_{xxy}	4,28	2,69	2,58	2,60	2,60	2,60
β_{xyy}	-1,02	-0,33	-0,46	-0,51	-0,53	-0,54
β_{yyy}	10,09	4,80	4,76	4,91	4,98	4,99
β_{xxz}	-0,68	-0,06	-0,15	-0,07	-0,08	-0,07
β_{xyz}	0,51	0,22	0,24	0,22	0,21	0,21
β_{yyz}	-0,83	1,09	1,08	1,28	1,28	1,30
β_{xzz}	-0,22	-0,26	-0,38	-0,39	-0,40	-0,40
β_{yzz}	3,76	1,48	1,40	1,44	1,45	1,46
β_{zzz}	-2,80	0,39	0,31	0,49	0,48	0,50
β_x	0,53	-1,03	-1,71	-1,81	-1,88	-1,88
β_y	18,13	8,97	8,74	8,95	9,03	9,06
β_z	-4,32	1,42	1,24	1,70	1,68	1,73
β_{total}	18,65	9,14	9,00	9,29	9,38	9,41
β_{vec}	17,31	8,86	8,52	8,73	8,80	8,83

(envolvida), notando uma redução por volta de 49,44%. Temos também (β_{vec}) com o valor de $17,31 \times 10^{-30}esu$ (isolada), e $8,84 \times 10^{-30}esu$ (envolvida), existindo uma atenuação porém com um percentual diferente quando comparado com (β_{tot}), em torno de 51,07%. Quanto à análise das componentes, temos que (β_y) possui um valor de $9,07 \times 10^{-30}esu$ (envolvida), podendo comparar com (β_{tot}) e (β_{vec}), logo obtém-se uma diferença percentual de 3,97% e 2,54% respectivamente. Se considerar outro nível de teoria, a comparação é exequível, pois o resultado para (β_{tot}) em nível *MP2* [38], para a molécula envolvida é em torno de $4,73 \times 10^{-30}esu$, e para *DFT*, em torno de $9,43 \times 10^{-30}esu$, notando uma diferença de 50,16%.

Por último, *B2PLYP* (β_{tot}), apresenta valores de $10,87 \times 10^{-30}esu$ (isolada) e $7,03 \times 10^{-30}esu$ (envolvida), notando uma atenuação em torno de 35,32%. Temos também (β_{vec}) com o valor de $10,27 \times 10^{-30}esu$ (isolada), e $6,61 \times 10^{-30}esu$ (envolvida), existindo uma diminuição,

Tabela 4.17: *B2PLYP/6-311+G(d)* Resultados dos componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante ($10^{-30}esu$), onde NI representa o número de iterações

NI	0	1	2	3	4	5
β_{xxx}	0,85	-0,37	-0,76	-0,80	-0,82	-0,83
β_{xxy}	3,05	2,33	2,25	2,26	2,25	2,25
β_{xyy}	-0,06	-0,02	-0,10	-0,11	-0,12	-0,12
β_{yyy}	5,50	3,44	3,36	3,40	3,42	3,42
β_{xxz}	-0,52	-0,12	-0,19	-0,13	-0,14	-0,14
β_{xyz}	0,28	0,25	0,28	0,27	0,27	0,26
β_{yyz}	-0,21	0,92	0,91	1,02	1,01	1,03
β_{xzz}	0,03	-0,23	-0,33	-0,34	-0,34	-0,34
β_{yzz}	2,06	1,10	1,06	1,08	1,09	1,09
β_{zzz}	-1,45	0,42	0,33	0,46	0,46	0,47
β_x	0,81	-0,82	-1,18	-1,25	-1,28	-1,29
β_y	10,62	8,40	6,67	6,73	6,76	6,77
β_z	-2,18	0,82	1,05	1,35	1,33	1,37
β_{total}	10,87	8,47	6,85	6,98	7,01	7,02
β_{vec}	10,27	8,23	6,5	6,58	6,60	6,61

mas com um percentual diferente quando comparado com (β_{tot}), em torno de 35,64%. Para as componentes, temos que (β_y) possui um valor de $6,77 \times 10^{-30}esu$ (envolvida), comparando com (β_{tot}) e (β_{vec}), tem-se uma diferença percentual de 3,84% e 2,36% respectivamente. O resultado para (β_{tot}) no nível *MP2* [38], para a molécula envolvida é em torno de $4,73 \times 10^{-30}esu$ sendo plausível a comparação com *DFT*, em torno de $4,73 \times 10^{-30}esu$, notando uma diferença de 32,72%.

Nota-se que a componente (β_y) possui grande parte da contribuição para a formação de (β_{tot}) e (β_{vec}) com diferença de percentual menor para (β_{vec}), justificando a comparação executada no resultados anteriores. Para o caso onde a molécula de *LAP* está envolvida têm-se uma redução dos valores de (β_{tot}) e (β_{vec}) com uma grande magnitude, quando comparado com o caso isolado, ocorrendo em quase todos os funcionais, exceto em *M06HF*. Isso acontece com

porcentagens diferentes de funcional para funcional. Comparados a estudos anteriores [44, 43] a magnitude (β_{tot}) de LAP está dentro da gama de compostos semelhantes.

Considerando todos os funcionais, assim como aconteceu para (α), observa-se que a inclusão dos efeitos de polarização possuem influência no processo iterativo, como a mudança de sinal para as componentes $\beta_{xxx}, \beta_{zzz}, \beta_x$, redução na magnitude dos valores de $\beta_{xxx}, \beta_{xxy}, \beta_{xzz}$ e aumento nos resultados de $\beta_{xxz}, \beta_{yyz}, \beta_{zzz}$. Salvo o funcional $B3LYP$, a componente β_{xyz} permanece praticamente constante ao longo desse processo. Deve salientar-se que o modelo de carga pontual representa uma abordagem simples dos efeitos de polarização das moléculas exteriores do ambiente sólido e outros fatores podem afetar os cálculos das respostas NLO de um cristal molecular.

4.4 Segunda Hiperpolarizabilidade

Nessa seção será discutido os resultados para a última propriedade elétrica de interesse, a segunda hiperpolarizabilidade (γ), que representa a terceira suscetibilidade na equação (3.2) e o segundo termo para respostas não lineares. Quando comparados os valores do momento de dipolo nos níveis DFT e $MP2$ a dados experimntais, o nível de teoria DFT apresentou percentuais mais próximos dos mesmos. Considerando uma diferença pouco significante entre os cálculos de DFT e $MP2$ para a polarizabilidade linear e primeira hiperpolarizabilidade e a correlação citada anteriormente, foi sugestivo utilizar esse mesmo nível para a segunda hiperpolarizabilidade. Os resultados para (γ) diferentemente de (μ), (α) e (β) foram realizados utilizando apenas os funcionais $CAM - B3LYP$ e $B2PLYP$, pois ambos em uma análise geral obtiveram desempenhos mais satisfatórios ao longo dos cálculos das propriedades elétricas anteriores, mantendo o mesmo conjunto de funções base $6 - 311 + G(d)$.

As tabelas 4.18 e 4.19 mostram os resultados das componentes e resultante para segunda hiperpolarizabilidade da LAP com os respectivos números de iteração e uma visualização alternativa dessa convergência fica evidente através de gráficos (Apêndice D). Utilizou-se cinco passos para o funcional $CAM - B3LYP$ e $B2PLYP$ com o objetivo de mostrar os valores de (γ), notando uma rápida convergência assim como nas propriedades elétricas mostradas em seções anteriores.

Nessa seção, comparações a outro nível de teoria ou a dados experimentais não foi

possível, como nas análises de momento de dipolo, uma vez que não há publicações na literatura referentes à segunda hiperpolarizabilidade da *LAP*. Dessa forma, realizaremos comparações entre componentes e valores de (γ) para molécula isolada e envolvida.

Tabela 4.18: *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* Resultados das componentes da segunda hiperpolarizabilidade e sua resultante ($10^{-36}esu$), onde NI representa o número de iterações

NI	0	1	2	3	4	5
γ_{xxxx}	25,97	18,65	18,13	18,65	18,68	11,36
γ_{yyyy}	29,60	17,27	16,98	17,02	17,05	18,58
γ_{zzzz}	20,70	8,93	7,93	7,72	7,70	12,06
γ_{xxyy}	9,00	6,11	5,96	6,11	6,14	5,49
γ_{xxzz}	6,63	4,25	4,12	4,14	4,15	4,08
γ_{yyzz}	-4,44	-0,66	-0,59	-0,47	-0,48	2,64
γ_{total}	25,10	14,75	14,21	14,33	14,35	14,37

Tabela 4.19: *B2PLYP/6-311+G(d)* Resultados das componentes da segunda hiperpolarizabilidade e sua resultante ($10^{-36}esu$), onde NI representa o número de iterações

NI	0	1	2	3	4	5
γ_{xxxx}	20,00	15,54	15,29	15,72	15,76	15,80
γ_{yyyy}	22,96	14,58	14,41	14,48	14,50	14,50
γ_{zzzz}	15,91	7,52	6,77	6,63	6,61	6,61
γ_{xxyy}	7,03	5,15	5,07	5,20	5,22	5,24
γ_{xxzz}	5,24	3,61	3,53	3,56	3,57	3,57
γ_{yyzz}	-2,85	-0,47	-0,41	-0,32	-0,32	-0,31
γ_{total}	19,36	12,42	12,08	12,20	12,23	12,24

Na análise de valores da segunda hiperpolarizabilidade (γ_{tot}), o funcional *CAM – B3LYP* apresentou valores de $25,10 \times 10^{-36}esu$ e $14,37 \times 10^{-36}esu$ para a molécula isolada e envolvida, respectivamente, obtendo uma redução por volta de 42,75%. Para o funcional *B2PLYP* os valores foram de $19,36 \times 10^{-36}esu$ (isolada) e $12,24 \times 10^{-36}esu$ (envolvida), apresentando

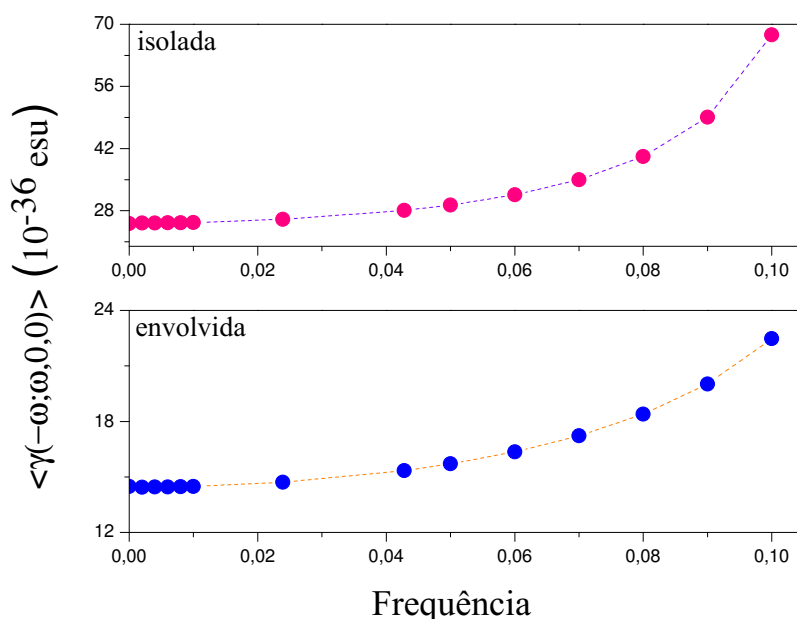
uma diminuição aproximada de 36,78%. Comparando os valores dos dois funcionais para a molécula envolvida obtivemos uma diferença de 14,82%. Para os dois funcionais, nota-se que todas as componentes sofrem uma redução na magnitude dos valores, salvo γ_{yyzz} , isso também acontece devido aos efeitos de polarização, efeitos estes que têm um impacto menor sobre as componentes do tensor de polarizabilidade linear e primeira hiperpolarizabilidade. Para os componentes do tensor da segunda hiperpolarizabilidade a influência de um campo eletrostático é, em geral, ótimo. Os efeitos das interações intermoleculares podem ser mais evidentes ao longo do eixo b , onde as unidades da *LAP* apresentam fortes ligações de hidrogenio e de interações de Coulomb [38]. Esse resultado reforça os encontrados para o momento de dipolo que indicam uma forte interação dipolo-dipolo envolvendo as unidades assimétricas ao longo do eixo b .

4.5 Segunda hiperpolarizabilidade dinâmica

A segunda hiperpolarizabilidade considerando agora os efeitos dinâmicos, $\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$ e $\langle \gamma(-2\omega; \omega, \omega, \omega) \rangle$, também se faz relevante. Assim continuando a análise para a molécula de *LAP* tanto isolada quanto envolvida, considerou-se dois padrões de frequência: $\omega = 0.0239$ *a.u.*, correspondente a $\lambda = 1907$ *nm*, e $\omega = 0.0428$ *a.u.*, correspondente a $\lambda = 1064$ *nm*. Quando se compara o valor da segunda hiperpolarizabilidade para a molécula isolada no caso estático, $\langle \gamma(0; 0, 0, 0) \rangle$, com os casos dinâmicos, $\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$ e $[\langle \gamma(-2\omega; \omega, \omega, \omega) \rangle]$, para os valores de frequências na faixa $0.0239 - 0.0428$ *a.u.*, observa-se um aumento de 3.75% – 11.80% e [11% – 47.61%]. Entretanto, os resultados para a molécula envolvida são 2.37% – 6.75% e [6.33% – 6.75%], como mostrado na Tabela (4.20). As curvas de dispersão da molécula isolado e envolvida são mostrados na Figura (4.4). A figura mostra que, em ambos os casos, a segunda hiperpolarizabilidade exibem comportamentos semelhantes em relação a frequência. Para o maior valor da frequência considerado, $\omega = 0.10$ *a.u.*, a molécula envolvida apresenta valores de segunda hiperpolarizabilidade de 66.76%, menor do que a molécula isolada - ver Figura (4.4), esse efeito é devido a polarização do meio.

Tabela 4.20: *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* Resultados das componentes da segunda hiperpolarizabilidade (10^{-36}esu).

LAP	$\omega = 0.0239 \text{ a.u.}$		$\omega = 0.0428 \text{ a.u.}$	
	$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$	$\langle \gamma(-2\omega; \omega, \omega, \omega) \rangle$	$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$	$\langle \gamma(-2\omega; \omega, \omega, \omega) \rangle$
Isolada	26.04	28.06	27.86	37.05
Envolvida	14.71	15.34	15.28	17.67

Figura 4.4: Evolução dinâmica dos valores da segunda hiperpolarizabilidade da *LAP* com respectivo número de frequências

4.6 Fronteira Molecular dos Orbitais

Em geral, são utilizadas as energias do orbital molecular mais alto ocupado *HOMO* e do orbital molecular mais baixo desocupado *LUMO*. A razão para isto está relacionada ao fato destas propriedades fornecerem informações sobre o caráter elétron-doador e ou elétron-aceitador de um composto e, conseqüentemente, a formação de um complexo de transferência de carga [45]. A energia do *HOMO* mede o caráter elétron-doador de um composto e a energia do *LUMO* mede o caráter elétron-aceitador. Destas definições, duas características importantes podem ser observadas: quanto maior a energia do *HOMO*, maior a capacidade elétron-doador e, quanto menor a energia do *LUMO* menor será a resistência para aceitar elétrons. As energias do

HOMO e do *LUMO* têm sido usadas há algumas décadas como índices de reatividade química e são comumente correlacionadas com outros índices, tais como afinidade eletrônica e potencial de ionização [46, 47, 48].

A energia *LUMO* está diretamente relacionada com a afinidade eletrônica molecular e caracteriza a susceptibilidade da molécula na direção a um ataque por um nucleófilo. Tanto a energia do *HOMO* e do *LUMO* são importantes nas reações com radicais [49]. A diferença da energia entre o *HOMO* e o *LUMO* é um importante índice da estabilidade química [50]. A grande lacuna *HOMO-LUMO* implica uma elevada estabilidade em relação a reações químicas [51]. Eles também são utilizados para descrever maciez e a dureza química. O conceito químico de dureza e macieza molecular foi formulado de acordo com o conceito de ácidos e bases de [52]. Para uma base “mole” (ou macia), o átomo doador possui elevada polarizabilidade e baixa eletronegatividade e pode ser facilmente oxidado, ou seja, está associado com orbitais ocupados (*HOMO*) de alta energia, o que torna mais efetiva a interação com o *LUMO* de ácidos macios (a diferença de energia entre os orbitais *HOMO* e *LUMO* é pequena).

A Figura 4.5 mostra uma representação gráfica dos níveis de distribuição de energia e para os orbitais *HOMO* e *LUMO*, para esses resultados usamos como nível de teoria *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* para a L-arginina. No estudo da fronteira do orbital molecular nos ajuda a ter uma melhor compreensão da natureza do regime da ligação química [53]. Como pode ser

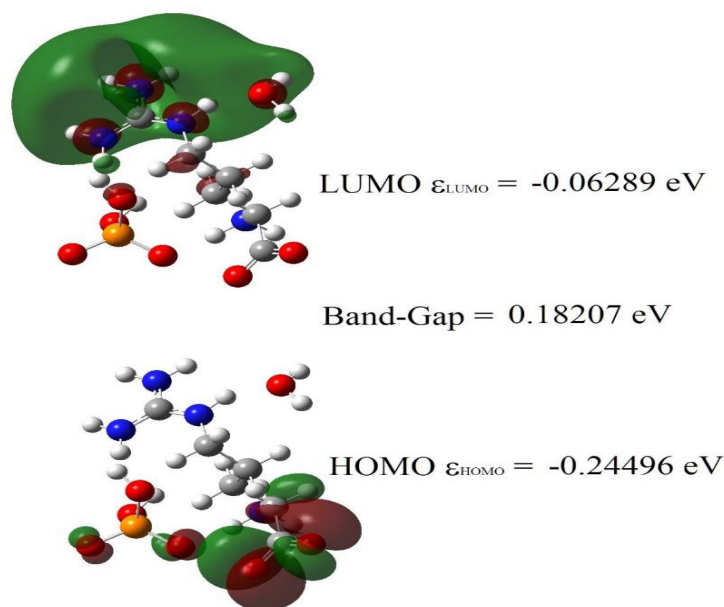


Figura 4.5: *LUMO-HOMO* para a molécula isolada

visto na Figure 4.5 o orbital *HOMO* da molécula isolada ($-0.24496eV$) da molécula envolvida ($-0.17819eV$) o orbital *LUMO* da molécula isolada ($-0.06289eV$) e da molécula envolvida ($0.01278eV$). A alta do gap de energia da molécula isolada é ($0.18207eV$) e da molécula envolvida ($0.19097eV$) esses valores indicam que este composto tem alta estabilidade química e alta energia de excitação.

É possível, portanto, estimar a dureza ou a maciez de uma molécula. Estes valores obtidos são expressos em termos da energia de ionização entre o átomo neutro e o seu ânion. Sendo assim, moléculas que apresentam elevado potencial de ionização e elevada eletronegatividade possuem elevada dureza absoluta, e quanto maior a dureza, menor a maciez da molécula. A dureza (η) e a maciez (ξ) de uma molécula são dados por [49]:

$$\eta = \frac{(\varepsilon_L - \varepsilon_H)}{2}, \quad (4.1)$$

$$\xi = \frac{1}{\eta}, \quad (4.2)$$

onde ε_H e ε_L são as energias dos orbitais *HOMO* e *LUMO*, respectivamente. Na figura 4.6, temos o gráfico da dureza em função do número de iteração.

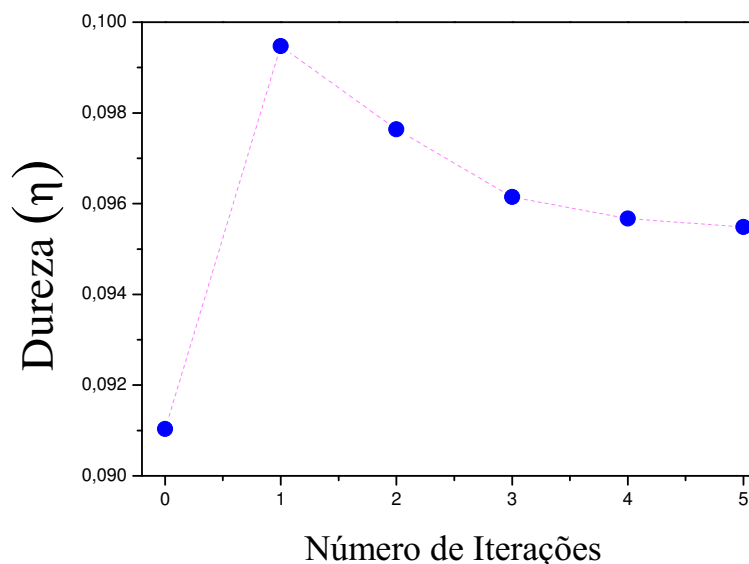


Figura 4.6: Dureza em função do número de iteração.

Observa-se que a dureza possui valor de $0.09104eV$ para a molécula isolada e quando consideramos as cargas dos átomos vizinhos a dureza aumenta e depois estabiliza a partir do

quinto passo, mostrando que a dureza do cristal fica próximo de $0.09549eV$. A dureza química está diretamente correlacionada com a estabilidade química. Assim, pode-se dizer que a dureza representa a resistência de uma molécula à deformação e a macieza representa a facilidade com que uma molécula se deforma. Quanto menor a dureza ou maior a macieza, menor a quantidade de energia necessária para a transição de um elétron do *HOMO* para o *LUMO*. As moléculas rígidas não são mais polarizáveis do que as macias porque eles precisam de uma grande energia para excitação [48].

5 Conclusão

A partir dos dados analisados ao longo do trabalho conclui-se que os dois níveis de teoria utilizados foram eficientes na obtenção das propriedades elétricas do cristal de L-arginina fosfatada monohidratada. Utilizando o nível *MP2*, os valores momento de dipolo (μ) para a *LAP* envolvida foi de $33,26D$ e para *LAP* isolada $30,63D$, mostrando um aumento de $8,55\%$. Quando comparados os valores da *LAP* envolvida com os dados experimentais, de $32D$, nota-se uma diferença de $3,79\%$. Utilizando *DFT*, com os funcionais *WB97*, *M06HF*, *CAM-B3LYP*, *B3LYP* e *B2PLYP*, notou-se resultados próximos ao dado experimental para o funcional *B3LYP* registrando uma diferença de $3,05\%$. Sendo assim, o nível de teoria *DFT* foi mais adequado do que o nível *MP2* para tratar este sistema específico, considerando que em *MP2* há uma rápida convergência nos valores de momento de dipolo, assim como, para todos os funcionais utilizados. Comparando os valores percentuais entre as componentes e a resultante para todos os funcionais, nota-se que a componente μ_y obteve uma diferença entre $0,84\%$ à $0,88\%$, assumindo maior contribuição para a resultante do momento de dipolo.

Para o cálculo da polarizabilidade (α) utilizou-se somente o nível de teoria *DFT*, o qual foi comparado com o nível *MP2*, cujos valores foram obtidos em publicação anterior. Notou-se que o funcional *CAM-B3LYP* obteve a menor diferença percentual, $0,93\%$, por outro lado, o funcional *M06HF* mostrou maior diferença, de $3,15\%$, quando considerada a molécula envolvida. Na análise da primeira hiperpolarizabilidade (β_{tot}) foi considerada a mesma metodologia empregada no cálculo de α , sendo a maior diferença de *B3LYP*, $50,16\%$ e a menor de *WB97* no qual notou-se uma inexistência de diferença percentual, comparados ao valor de *MP2*. Notou-se ainda que a componente (β_y) possui grande parte da contribuição para a formação de (β_{tot}) e (β_{vec}).

Para o cálculo da segunda hiperpolarizabilidade (γ), a mesma metodologia empregada nas propriedades anteriores foi considerada, entretanto não foi possível a comparação com outro nível de teoria e a dados experimentais, uma vez que esse é o primeiro estudo na literatura para γ envolvendo a *LAP*. Dessa forma os resultados apresentados para γ serão de fundamental importância para o meio científico, pois o entendimento das propriedades ópticas dos materiais propicia a obtenção das maneiras de manipulação da luz. Assim como ocorreu

para γ , os valores obtidos para μ , α , e β mostram que a inclusão dos efeitos de polarização possuiram influência no processo iterativo, como a mudança de sinal para as componentes de β e redução ou aumento na magnitude dos valores das componentes de α , β e γ . Estes resultados revelam um comportamento de terceira ordem microscópico e, devido ao fato da *LAP* ser não centrossimétrica, essa propriedade elétrica é importante sendo responsável pela mudança do índice de refração do meio com a intensidade da luz incidente, envolvendo moléculas que podem interagir com campos elétricos intensos de forma “não-linear”.

Sabe-se que a dureza desse cristal aumenta na mesma proporção que o Band-Gap, nesse estudo quando comparadas as moléculas isolada e envolvida obteve-se um acréscimo de 5% do mesmo, mostrando uma concordância geral aceitável. Como perspectiva futura, vamos dedicar a atenção ao estudo das influências de diferentes cristais não lineares na evolução temporal das propriedades atômicas, como o cenário em que átomos interagem com um campo de luz, ambos os sistemas são quantizados e afetados pela presença destes cristais. As investigações sobre essas propriedades e esse tipo de material são vitais à aplicação da óptica moderna.

Referências Bibliográficas

- [1] MORGON, N. H., *Computação em química teórica*. Química nova, **24**, 676 (2001).
- [2] LEACH, A. R. **Molecular modeling: principles and applications**. London: Printice Hall, (2001).
- [3] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, (2007).
- [4] BARREIRO, E. J.; RODRIGUES, C. R. *Modelagem molecular uma ferramenta para o planejamento de racional de fármacos em química medicinal*. Química nova, **20**, 1 (1997).
- [5] LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 5ed. New Jersey: Prentice Hall, (2000).
- [6] VIANNA, J. D. M.; CANUTO, S.; FAZZIO, A., **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos**. São Paulo: Editora Livraria da Física, (2004).
- [7] MARKS, T. J.; RATNER, M. A.; ANGEW. *Design, Synthesis, and Properties of Molecule-Based Assemblies with Large Second-Order Optical Nonlinearities* Chem., Int. Ed. Engl. **34**, 155 (1995).
- [8] WONG, M. S.; BOSSHARD, C.; GÜNTNER, P., *Crystal engineering of molecular NLO materials*. Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) **9**, 837 (1997).
- [9] VERBIEST, T.; ELSHOCT, S. V.; KAURANEN, M.; HELLEMANS, L.; SNAUWAERT, J.; NUCKOLLS, C.; KATZ, T. J.; PERSOONS, A., *Strong Enhancement of Nonlinear Optical Properties Through Supramolecular Chirality*. Science **282**, 913 (1998).
- [10] WU, W.; WU, D.; CHENG, W.; ZHANG, H.; DAI, J., *Syntheses, Crystal Growths, and Nonlinear Optical Properties for 2-Carboxylic acid-4-nitropyridine-1-oxide Crystals with Two Different Arrangements of Chromophores*. Cryst. Growth Des. **7**, 2316 (2007).
- [11] SALEH, B. E. A., TEICH, M. C., **Fundamentals of Photonics**. John Wiley & Sons (1991).

- [12] AOKI, K.; NAGANO, K.; LITAKA, Y., *The crystal structure of L-arginine phosphate monohydrate*. Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. **27**, 11 (1971).
- [13] BORN, M.; OPPENHEIMER, R., *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik, **389**, 457 (1927).
- [14] HARTREE, D. R., *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*. Proc. Cambridge Phil. Soc., **24**, 111, (1928).
- [15] HARTREE, D. R., Proc. Cambridge Phil. Soc. ,**25**, 225, (1929).
- [16] ROOTHAN, C. C. J., *New Developments in Molecular Orbital Theory*. Rev. Mod. Phys. **26**, 69, (1951).
- [17] ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S., **Molecular quantum mechanics**. Oxford: University of Oxford, (1996).
- [18] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Mordern quantum chemistry**. Mineola, New York: Dover Publications, (1996).
- [19] HOHENBERG, P.; KOHN, W., *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev., **136**, 864, (1964).
- [20] KOHN, W.; SHAM, L.J., *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev., **140**, A1133, (1965).
- [21] KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M.C., **A chemist's Guide to Density Functional Theory**, 2nd ed., Willey-VCH, (2001).
- [22] CAPELLE, K.; ULRICH, C. A.; VIGNALE, G. *Degenerate ground states and monunique potentials: breakdown and restoration of density functional*. Phys. Rev. A, **76**, 012508, (2007).
- [23] MAIMAN, T. H. *Stimulated Optical Radiation in Ruby*. Nature, **187**, 493, (1960).
- [24] BOYD, R. W. **Nonlinear Optics**, 3rd. ed., Elsevier/ Academic Press, New York, (2008).
- [25] PAPPENFUS, T. M.; BURAND, M. W.; JANZEN, D. E.; MANN, K.R. *Synthesis and characterization of tricyanovinyl-capped oligothiophenes as low-band-gap organic material*. Org. Lett **5**, 1535, (2003).

- [26] LEVINE, B. F.; BETHEA, C. G. *Molecular hyperpolarizabilities determined from conjugated and nonconjugated organic liquids*. Appl. Phys. Lett. **24**, 445, (1974).
- [27] LEVINE, B. F.; BETHEA, C. G. *Charge transfer complexes and hyperpolarizabilities*. J. Chem. Phys. **66**, 1070, (1977).
- [28] MANIVANNAN, S.; DHANUSKODI, S.; KIRSCHBAUM K.; TIWARI, S. K. *Design of an Efficient Solution Grown Semiorganic NLO Crystal for Short Wavelength Generation: 2-Amino-5-Nitropyridinium Tetrafluoroborate*. Cryst. Growth Des. **5**, 1463, (2005).
- [29] BI, W.; LOUVAIN, N.; MERCIER, N.; LUC, J.; RAU, I.; KAJZAR, F.; SAHRAOUI, B. *A Switchable NLO Organic-Inorganic Compound Based on Conformationally Chiral Disulfide Molecules and Bi (III) I₅lodobismuthate Networks*. Adv. Mater. (weinheim Ger.) **20**, 1013, (2008).
- [30] MONACO, S. B.; DAVIS, L. E.; VEISKO, S. P.; WANG, F. T.; EIMERT, D.; ZALKIN, A. *Synthesis and characterization of chemical analogs of L-arginine phosphate*. J. Cryst. Growth **85**, 252, (1987).
- [31] EIMERL D.; VELSKO S.; DAVIS, L.; WANG, F. LOIACONO, G.; KENNEDY, G. *Deuterated L-arginine phosphate: a new efficient nonlinear crystal*. IEEE J. Quantum Electron **25**, 179, (1989).
- [32] YOKOTANI, A.; SASAKI, T.; FUJIOKA, K.; NAKAI, S.; YAMANAKA, C. *Growth and characterization of deuterated L-arginine phosphate monohydrate, A new nonlinear crystal, for efficient harmonic generation of fusion experiment laser*. J. Cryst. Growth **99**, 815, (1990).
- [33] ESPINOSA, E.; LECOMTE, C.; MOLINS, E.; VEINTEMILLAS, S.; COUSSON, A.; PAULUS, W. *Electron density study of a new non-linear optical material: L-arginine phosphate monohydrate (LAP). Comparison between X-X and X-(X+N) refinements*. Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **52**, 519, (1996).
- [34] GUILLAUME, M.; CHAMPAGNE, B.; BÉGUÉ, D.; POUCHAN, J. C. *Electrostatic interaction schemes for evaluating the polarizability of silicon clusters*. Chem. Phys. **130**, 134715, (2009).

- [35] KANOUN, M. B.; BOTEK, E.; CHAMPAGNE, B. *Electrostatic modeling of the linear optical susceptibilities of 2-methyl-4-nitroaniline, m-nitroaniline, 3-methyl-4-nitropyridine N-oxide and 2-carboxylic acid-4-nitropyridine-1-oxide crystals*. Chem. Phys. Lett. **487**, 256, (2010).
- [36] BECKE, A. D. J.Chem. Phys., **98**,5648, (1993).
- [37] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Phys. Rev. B, **37**, 785, (1988).
- [38] FONSECA, T. L.; SABINO, J. R.; CASTRO, M. A.; GEORG, H. C. *A theoretical investigation of electric properties of L-arginine Phosphate Monohydrate including environment polarization effects*. J. Chem. Phys. **133**, 144103, (2010).
- [39] FRISCH, M. J.; POPLE, J. A.; BINKLEY, J. S. *Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets*. J. Chem. Phys. **80**, 3265, (1984).
- [40] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B. *et al.*, Gaussian 09, Revision A.1; Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [41] SPACKMAN, M. A.; MUNSHI, P.; DITTRICH, B. *Dipole moment enhancement in molecular crystals from X-ray diffraction data*. Chem. Phys. **8**, 2051, (2007).
- [42] SPACKMAN, M. A.; MUNSHI, P.; JAYATILAKA, D. *The use of dipole lattice sums to estimate dipole moment enhancement in molecular crystals*. Chem. Phys. Lett. **443**, 87-91, (2007).
- [43] AHMED, A. B.; FEKI, H.; ABID, Y.; BOUGHZALA, H.; MLAYAH, A.; and MINOT, C. *Crystal structure, vibrational spectra and theoretical studies of L-histidinium dihydrogen phosphate-phosphoric acid*. J. Mol. Struct. **1**, 920, (2009).
- [44] AHMED, A. B.; FEKI, H.; ABID, Y.; BOUGHZALA, H.; and MLAYAH, A. *Structural, vibrational and theoretical studies of I-histidine bromide*. J. Mol. Struct. **888**, 180, (2008).
- [45] HONÓRIO, K. M.; DA SILVA, A. B. F.; An AM1 study on the electron-donating and electron-accepting character of biomolecules, Int. J. Quant. Chem. **95** 126-132, (2003).
- [46] CONTRERAS, R.; DOMINGO, L. R.; ANDRÉS, J.; PÉREZ, P.; TAPIA, O.; Tapia, Nonlocal (Pair Site) Reactivity from Second-Order Static Density Response Function: Gas-

- and Solution-Phase Reactivity of the Acetaldehyde Enolate as a Test Case, *J. Phys. Chem. A* **103** 1367-1375, (1999).
- [47] HEATON, C. A.; MILLER, A. K.; POWELL, R. L.; Predicting the reactivity of fluorinated compounds with copper using semi-empirical calculations, *J. Fluorine Chem.* **107** 1-3 (2001).
- [48] TERNAVISK, R. R.; CAMARGO, A. J.; MACHADO, F. B. C.; ROCCO, J. A. F. F.; AQUINO, G. L. B.; SILVA, V. H. C.; NAPOLITANO, H.B.; Synthesis, characterization, and computation study of a new dimethoxy-chalcone, *J. Mol. Model.* **20** 2526 (2014).
- [49] PEARSON, R.G.; Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **83** 8440–8441 (1986).
- [50] SKLENAR, H.; JAGER, J.; Molecular structure-biological activity relationships on the basis of quantum-chemical calculations. *Int. J. Quantum Chem.* **16** 467-484 (1979).
- [51] ZHOU, Z.; PARR, R. G.; Activation hardness: New index for describing the orientation of electrophilic aromatic substitution, *J. Am. Chem. Soc.* **112** 5720–5724 (1990).
- [52] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P.W.; LANGFORD, C. H.; *Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Oxford University: Oxford, (1994).
- [53] FUKUI, K.; Role of Frontier Orbitals in Chemical Reaction. *Science* **218** 747-754 (1982).

A Apêndice

Tabelas e gráficos para momento de dipolo (μ)

Tabela A.1: *WB97/6-311+G(d)* Resultados das componentes do momento de dipolo e sua resultante (*u.a.*), onde NI representa o número de iterações

NI	μ_x	μ_y	μ_z	μ
0	0,89	12,05	1,49	12,17
1	1,46	12,80	0,51	12,90
2	1,61	12,98	0,64	13,09
3	1,61	13,03	0,54	13,14
4	1,62	13,03	0,56	13,15
5	1,62	13,04	0,55	13,15

Tabela A.2: *M06HF/6-311+G(d)* Resultados das componentes do momento de dipolo e sua resultante (*u.a.*), onde NI representa o número de iterações

NI	μ_x	μ_y	μ_z	μ
0	0,95	12,25	1,48	12,38
1	1,53	12,99	0,51	13,09
2	1,69	13,15	0,61	13,28
3	1,69	13,20	0,52	13,32
4	1,70	13,21	0,54	13,33
5	1,70	13,21	0,52	13,33

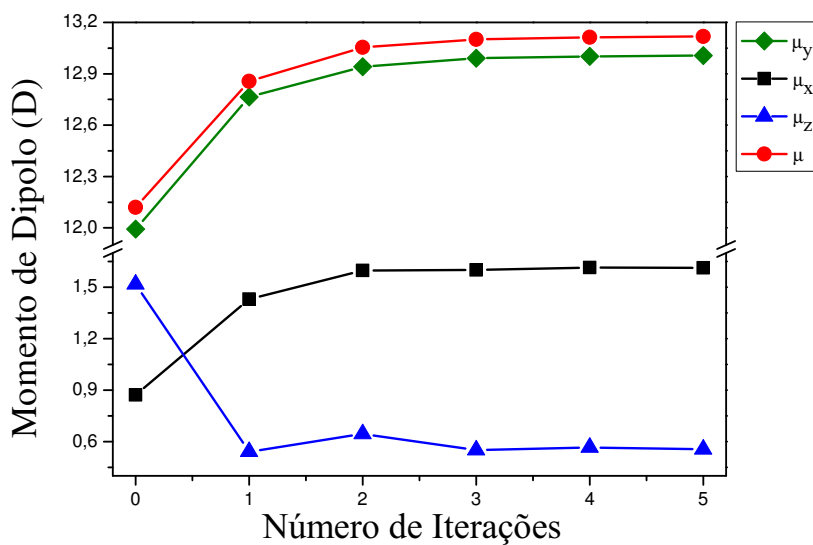


Figura A.1: Evolução dos valores do momento de dipolo da LAP com o respectivo número de iterações ($WB97/6-311+G(d)$)

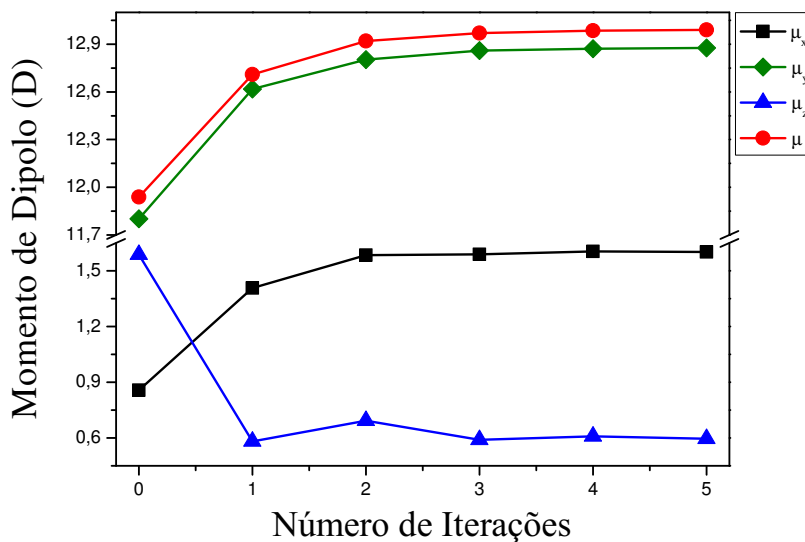


Figura A.2: Evolução dos valores do momento de dipolo da LAP com o respectivo número de iterações ($M06HF/6-311+G(d)$)

Tabela A.3: *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* Resultados das componentes do momento de dipolo e sua resultante (*u.a.*), onde NI representa o número de iterações

NI	μ_x	μ_y	μ_z	μ
0	0,87	11,99	1,52	12,12
1	1,43	12,76	0,54	12,86
2	1,60	12,94	0,65	13,05
3	1,60	12,99	0,55	13,10
4	1,62	13,00	0,57	13,11
5	1,61	13,01	0,56	13,12

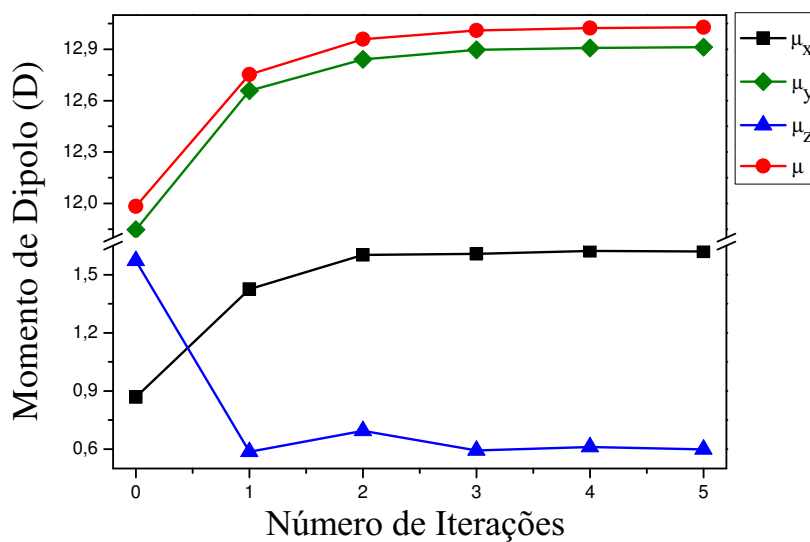


Figura A.3: Evolução dos valores do momento de dipolo da *LAP* com o respectivo número de iterações (*CAM - B3LYP/6 - 311 + G(d)*)

Tabela A.4: $B3LYP/6-311+G(d)$ Resultados das componentes do momento de dipolo e sua resultante ($u.a.$), onde NI representa o número de iterações

NI	μ_x	μ_y	μ_z	μ
0	0,86	11,80	1,59	11,94
1	1,41	12,62	0,58	12,71
2	1,58	12,80	0,69	12,92
3	1,59	12,86	0,59	12,97
4	1,60	12,87	0,61	12,98
5	1,60	12,88	0,60	12,99

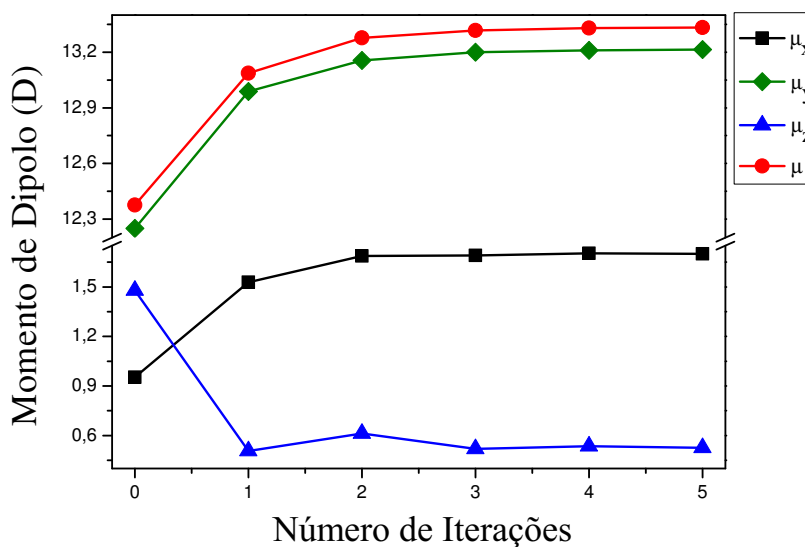


Figura A.4: Evolução dos valores do momento de dipolo da LAP com o respectivo número de iterações ($B3LYP/6-311+G(d)$)

Tabela A.5: $B2PLYP/6-311+G(d)$ Resultados das componentes do momento de dipolo e sua resultante ($u.a.$), onde NI representa o número de iterações

NI	μ_x	μ_y	μ_z	μ
0	0,87	11,85	1,57	11,98
1	1,43	12,66	0,59	12,75
2	1,60	12,84	0,69	12,96
3	1,61	12,90	0,59	13,01
4	1,62	12,91	0,61	13,02
5	1,62	12,91	0,60	13,03

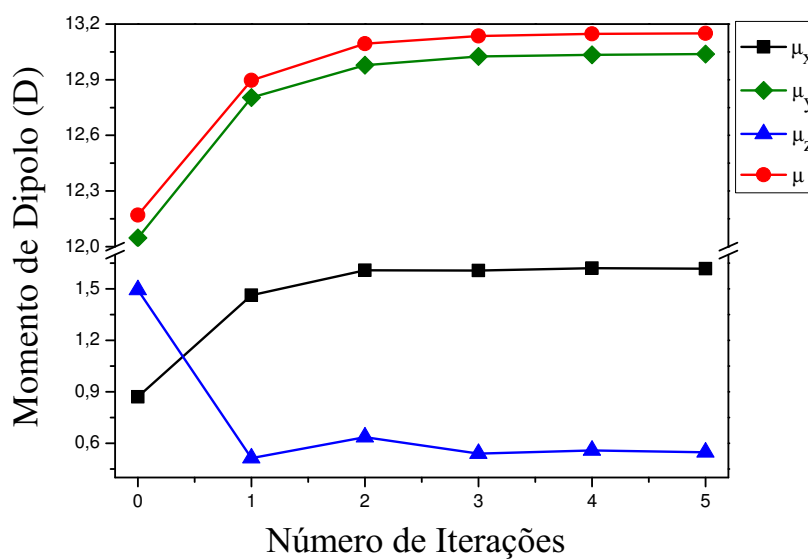


Figura A.5: Evolução dos valores do momento de dipolo da LAP com o respectivo número de iterações ($B2PLYP/6 - 311 + G(d)$)

B Apêndice

Tabelas e gráficos para polarizabilidade linear (α)

Tabela B.1: *WB97/6-311+G(d)* Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante (*u.a.*), onde NI representa o número de iterações

NI	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	α
0	160,51	-2,20	157,28	18,55	-1,03	146,06	154,61
1	155,29	-2,18	152,20	19,18	2,22	141,90	149,80
2	154,79	-2,20	151,67	19,12	2,99	141,44	149,30
3	154,68	-2,15	151,83	19,08	3,26	141,45	149,32
4	154,64	-2,15	151,78	19,08	3,32	141,41	149,28
5	154,63	-2,14	151,80	19,07	3,34	141,42	149,28

Tabela B.2: *M06HF/6-311+G(d)* Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante (*u.a.*), onde NI representa o número de iterações

NI	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	α
0	157,23	-3,65	154,11	17,64	-0,18	143,27	151,54
1	152,60	-3,73	150,21	18,01	3,02	140,01	147,61
2	152,01	-3,78	149,73	17,99	3,93	139,60	147,11
3	151,89	-3,76	149,91	17,93	4,22	139,61	147,14
4	151,86	-3,76	149,88	17,93	4,30	139,59	147,11
5	151,85	-3,75	149,90	17,92	4,32	139,59	147,11

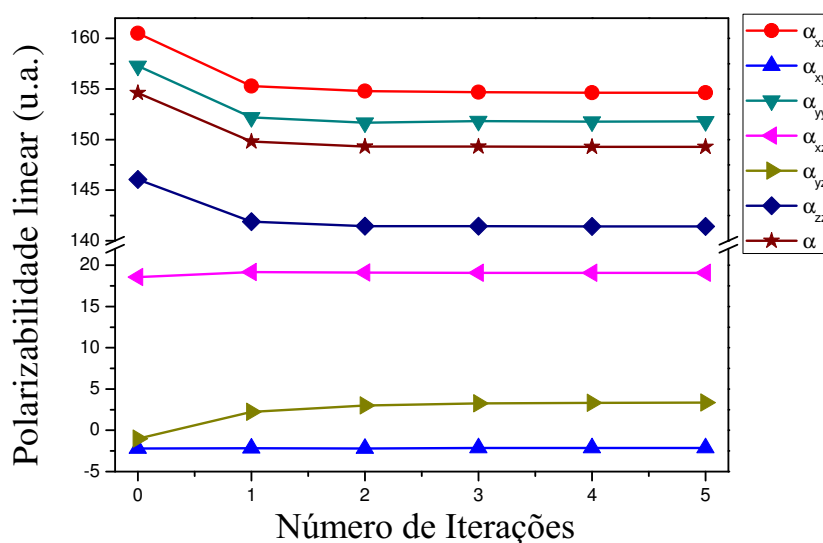


Figura B.1: Evolução dos valores da polarizabilidade linear da LAP com o respectivo número de iterações ($WB97/6 - 311 + G(d)$)

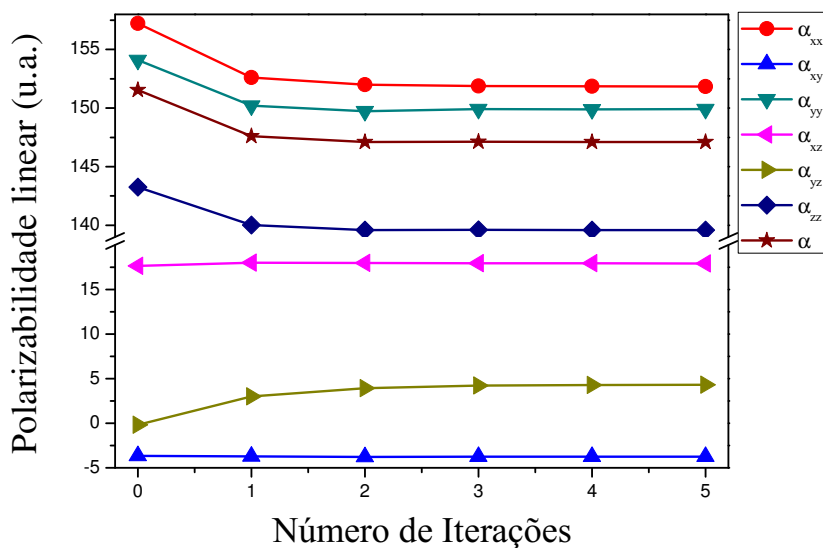


Figura B.2: Evolução dos valores da polarizabilidade linear da LAP com o respectivo número de iterações ($M06HF/6 - 311 + G(d)$)

Tabela B.3: *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante (*u.a.*), onde NI representa o número de iterações

NI	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	α
0	162,53	-2,76	160,55	18,76	-1,82	148,31	157,13
1	156,67	-2,59	154,04	19,33	1,87	143,24	151,32
2	155,91	-2,63	153,24	19,31	2,79	142,51	150,55
3	155,77	-2,59	153,37	19,26	3,12	142,47	150,54
4	155,72	-2,59	153,32	19,26	3,20	142,43	150,49
5	155,71	-2,58	153,34	19,25	3,23	142,43	150,50

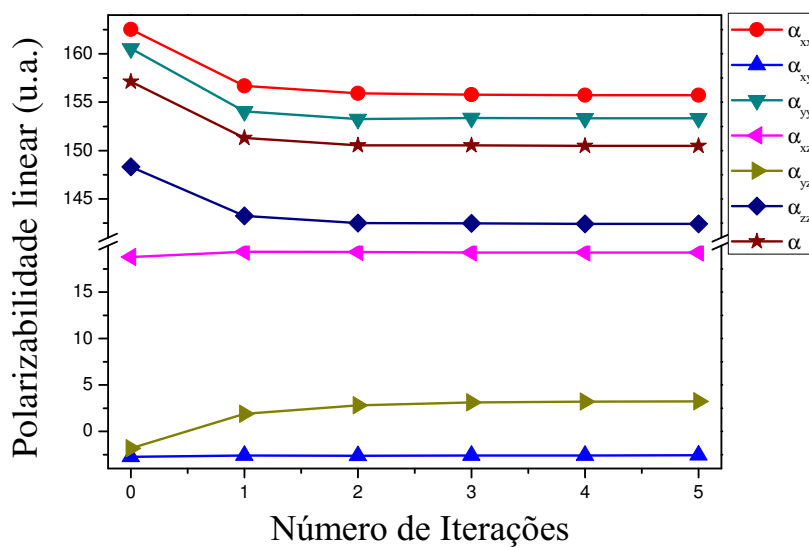


Figura B.3: Evolução dos valores da polarizabilidade linear da *LAP* com o respectivo número de iterações (*CAM - B3LYP/6 - 311 + G(d)*)

Tabela B.4: $B2PLYP/6-311+G(d)$ Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante (u.a.), onde NI representa o número de iterações

NI	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	α
0	166,43	-3,10	165,60	19,41	-2,43	152,00	161,35
1	159,78	-2,83	157,49	19,97	1,79	145,91	154,39
2	158,94	-2,88	156,54	19,97	2,81	145,06	153,51
3	158,79	-2,84	156,66	19,91	3,18	145,01	153,49
4	158,74	-2,84	156,62	19,90	3,28	144,97	153,44
5	158,72	-2,83	156,63	19,89	3,31	144,97	153,44

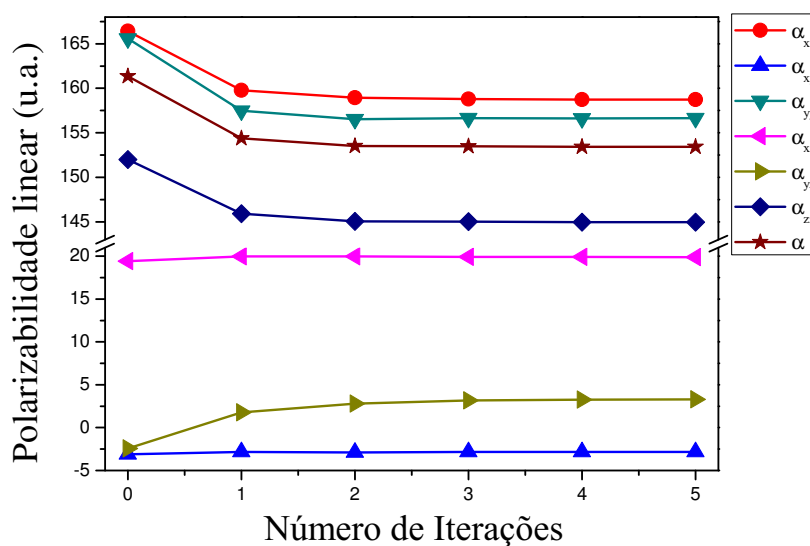


Figura B.4: Evolução dos valores da polarizabilidade linear da LAP com o respectivo número de iterações ($B2PLYP/6 - 311 + G(d)$)

Tabela B.5: $B3LYP/6-311+G(d)$ Resultados das componentes da polarizabilidade linear e sua resultante (u.a.), onde NI representa o número de iterações

NI	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	α
0	168,07	-3,77	169,22	19,66	-3,07	154,50	163,93
1	160,54	-3,19	158,99	20,08	1,92	146,92	155,48
2	159,60	-3,28	157,97	20,08	2,93	145,95	154,51
3	159,44	-3,24	158,11	20,02	3,35	145,89	154,48
4	159,39	-3,24	158,07	20,01	3,44	145,85	154,44
5	159,38	-3,23	158,09	20,00	3,48	145,84	154,44

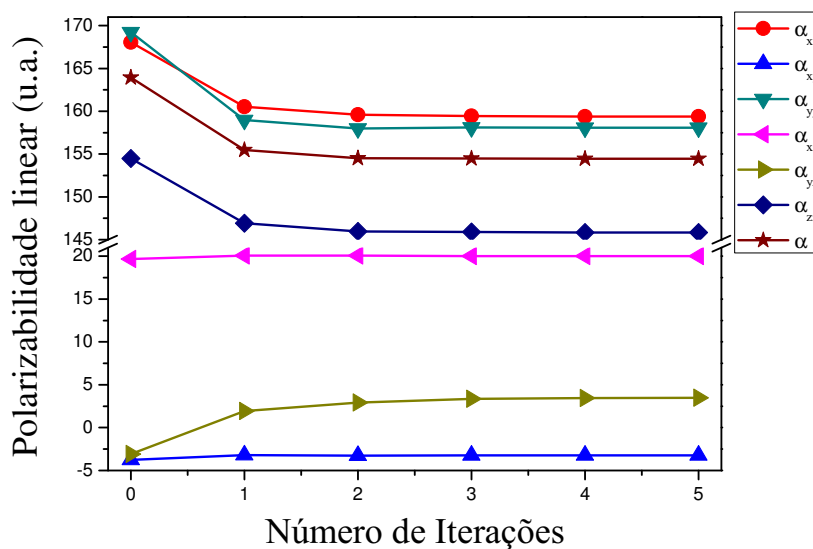


Figura B.5: Evolução dos valores do momento de dipolo da LAP com o respectivo número de iterações ($B3LYP/6-311+G(d)$)

C Apêndice

Tabelas e gráficos para primeira hiperpolarizabilidade (β)

Tabela C.1: *WB97/6-311+G(d)* Resultados das componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante (*u.a.*), onde NI representa o número de iterações

NI	0	1	2	3	4	5
β_{xxx}	42,47	-39,64	-70,92	-72,82	-74,41	-74,18
β_{xxy}	229,62	210,47	204,43	204,96	204,63	204,69
β_{xyy}	22,50	15,70	12,02	12,49	12,01	12,16
β_{yyy}	259,32	237,44	230,71	232,87	233,99	234,06
β_{xxz}	-45,14	-16,33	-23,17	-18,76	-19,83	-19,30
β_{xyz}	30,39	31,42	32,64	32,18	32,18	32,10
β_{yyz}	33,59	97,82	92,71	99,97	99,06	99,88
β_{xzz}	4,53	-19,94	-26,98	-27,49	-27,95	-27,91
β_{yzz}	93,14	79,97	78,66	80,47	80,84	81,03
β_{zzz}	-30,91	72,45	54,92	64,75	63,34	64,61
β_x	69,50	-43,88	-85,88	-87,82	-90,36	-89,94
β_y	582,09	527,87	513,80	518,30	519,47	519,77
β_z	-42,46	153,94	124,46	145,96	142,58	145,19
β_{total}	587,76	551,61	535,59	545,58	546,20	547,11
β_{vec}	575,94	525,19	504,79	509,21	509,94	510,34

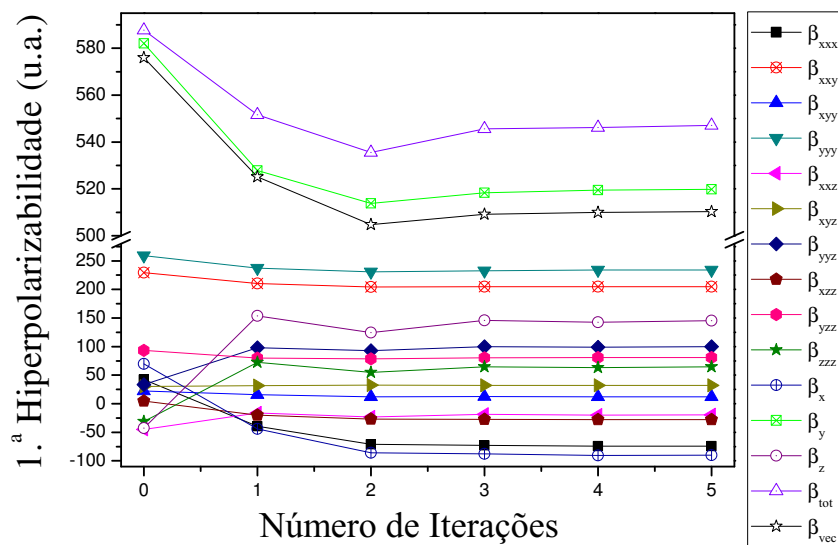


Figura C.1: Evolução dos valores da primeira hiperpolarizabilidade da LAP com o respectivo número de iterações ($WB97/6 - 311 + G(d)$)

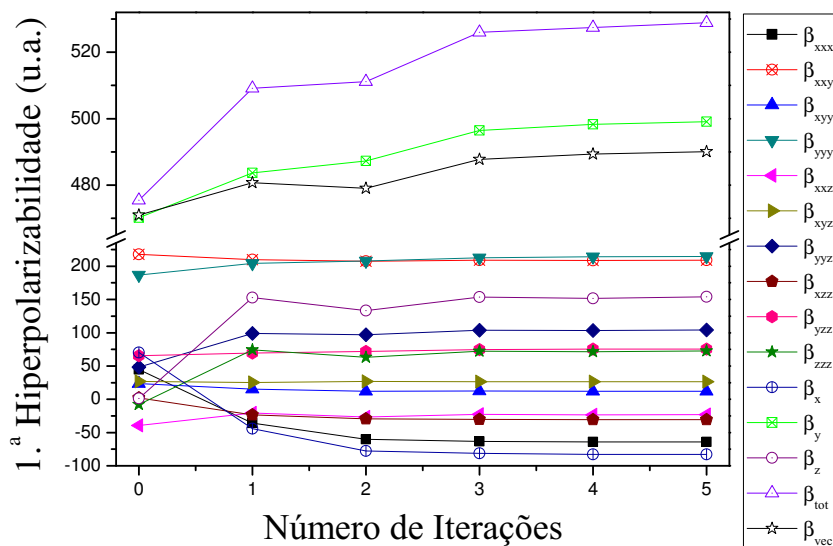


Figura C.2: Evolução dos valores da primeira hiperpolarizabilidade da LAP com o respectivo número de iterações ($M06HF/6 - 311 + G(d)$)

Tabela C.2: *M06HF/6-311+G(d)* Resultados das componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante (*u.a.*), onde NI representa o número de iterações

NI	0	1	2	3	4	5
β_{xxx}	44,69	-35,63	-60,17	-63,15	-64,22	-64,29
β_{xxy}	217,88	209,96	207,45	208,98	208,75	208,94
β_{xyy}	23,55	15,11	12,03	12,27	12,02	12,11
β_{yyy}	186,69	204,31	207,91	212,78	214,21	214,53
β_{xxz}	-39,27	-20,45	-26,67	-22,63	-23,52	-23,03
β_{xyz}	26,71	25,18	26,82	26,30	26,38	26,28
β_{yyz}	48,55	99,17	96,92	103,96	103,54	104,30
β_{xzz}	2,15	-23,55	-29,57	-30,31	-30,73	-30,72
β_{yzz}	65,61	69,39	71,93	74,72	75,37	75,62
β_{zzz}	-7,91	74,24	63,04	72,34	71,64	72,77
β_x	70,39	-44,07	-77,72	-81,18	-82,93	-82,90
β_y	470,18	483,66	487,29	496,48	498,33	499,08
β_z	1,38	152,96	133,28	153,67	151,66	154,05
β_{total}	475,42	509,18	511,13	526,02	527,46	528,85
β_{vec}	470,99	480,76	479,09	487,77	489,34	490,11

Tabela C.3: *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* Resultados das componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante (*u.a.*), onde NI representa o número de iterações

NI	0	1	2	3	4	5
β_{xxx}	68,07	-42,59	-77,85	-81,87	-83,73	-83,88
β_{xxy}	287,61	238,18	230,92	231,61	231,40	231,45
β_{xyy}	5,95	5,28	-0,91	-1,23	-2,00	-1,86
β_{yyy}	443,61	319,03	311,97	315,21	317,38	317,25
β_{xxz}	-55,01	-17,42	-24,02	-18,55	-19,72	-18,87
β_{xyz}	30,42	29,58	31,59	30,81	30,80	30,69
β_{yyz}	5,09	96,92	93,83	103,64	102,71	104,06
β_{xzz}	2,10	-25,11	-33,58	-34,54	-35,02	-35,18
β_{yzz}	169,05	103,52	100,59	102,97	103,81	103,85
β_{zzz}	-108,23	52,15	41,72	53,78	52,85	54,61
β_x	76,11	-62,42	112,35	-117,64	-120,74	-120,92
β_y	900,28	660,74	643,48	649,79	652,60	652,55
β_z	-158,15	131,64	111,53	138,86	135,84	139,80
β_{total}	917,23	676,61	662,67	674,80	677,43	678,22
β_{vec}	876,50	654,63	629,62	635,79	638,00	638,06

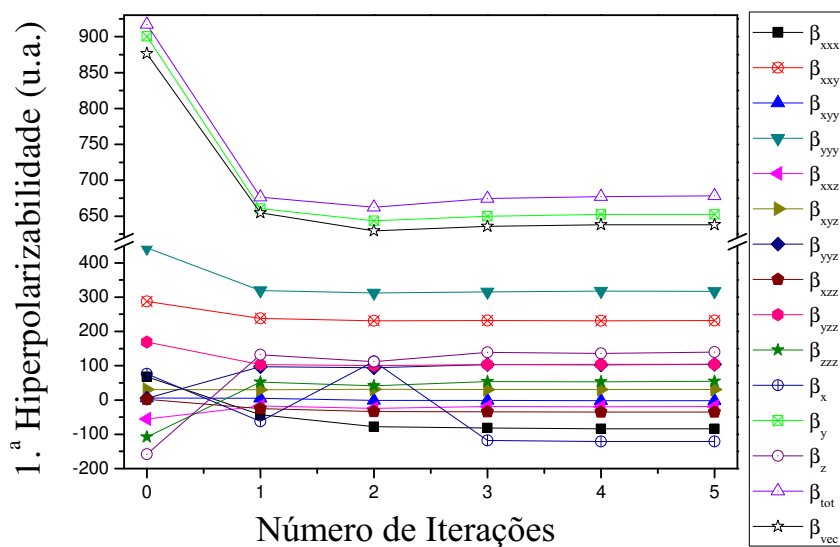


Figura C.3: Evolução dos valores da primeira hiperpolarizabilidade da LAP com o respectivo número de iterações ($CAM - B3LYP/6 - 311 + G(d)$)

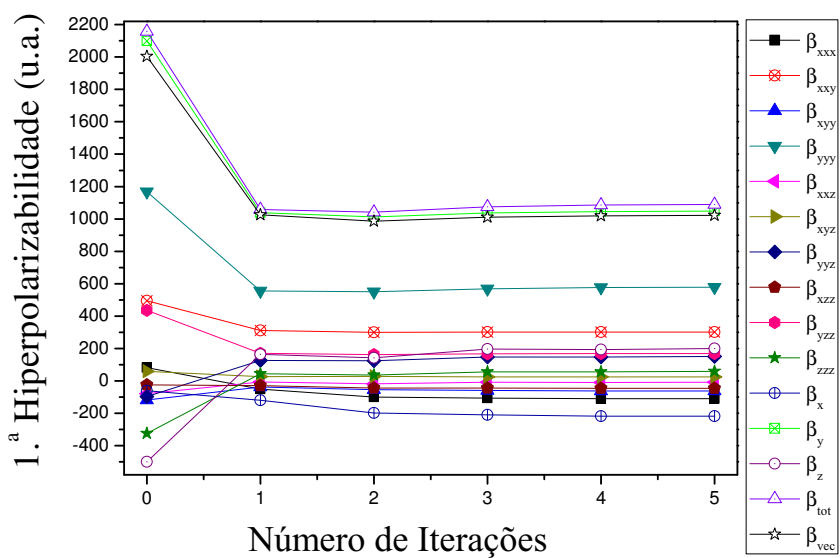


Figura C.4: Evolução dos valores da primeira hiperpolarizabilidade da LAP com o respectivo número de iterações ($B3LYP/6 - 311 + G(d)$)

Tabela C.4: $B3LYP/6-311+G(d)$ Resultados das componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante (*u.a.*), onde NI representa o número de iterações

NI	0	1	2	3	4	5
β_{xxx}	82,40	-51,09	-100,62	-106,11	-109,36	-109,41
β_{xxy}	495,24	311,42	299,12	300,90	301,15	301,45
β_{xyy}	-118,45	-38,28	-53,57	-58,58	-61,68	-62,07
β_{yyy}	1.167,69	556,02	550,82	568,56	576,24	578,01
β_{xxz}	-78,96	-6,99	-17,50	-8,33	-9,80	-8,61
β_{xyz}	59,37	25,90	28,47	25,30	24,78	24,31
β_{yyz}	-96,44	126,65	124,97	147,84	147,80	150,63
β_{xzz}	-25,28	-30,07	-43,75	-44,90	-46,33	-46,29
β_{yzz}	435,72	170,80	162,20	167,03	168,39	169,03
β_{zzz}	-324,32	44,61	35,78	56,33	55,88	58,39
β_x	-61,33	-119,43	-197,95	-209,58	-217,37	-217,77
β_y	2.098,64	1.038,23	1.012,14	1.036,49	1.045,79	1.048,49
β_z	-499,72	164,27	143,24	195,84	193,88	200,41
β_{total}	2.158,19	1.057,91	1.041,21	1.075,45	1.085,59	1.089,46
β_{vec}	2.003,73	1.025,04	986,43	1.010,85	1.018,83	1.021,71

Tabela C.5: *B2PLYP/6-311+G(d)* Resultados das componentes da primeira hiperpolarizabilidade e sua resultante (*u.a.*), onde NI representa o número de iterações

NI	0	1	2	3	4	5
β_{xxx}	97,28	-43,61	-87,66	-92,96	-95,40	-95,50
β_{xxy}	353,49	270,22	260,47	261,16	260,80	260,93
β_{xyy}	-7,22	-2,47	-11,18	-12,32	-13,38	-13,36
β_{yyy}	637,06	399,23	388,37	392,76	395,53	395,78
β_{xxz}	-60,44	-13,67	-21,82	-15,08	-16,34	-15,49
β_{xyz}	32,68	29,53	32,17	30,93	30,85	30,65
β_{yyz}	-24,65	107,02	104,78	117,89	117,17	118,72
β_{xzz}	3,40	-26,62	-37,75	-38,99	-39,93	-39,91
β_{yzz}	238,87	127,57	122,64	125,31	126,09	126,39
β_{zzz}	-167,33	49,09	38,26	53,58	52,91	54,79
β_x	93,47	-95,32	-136,60	-144,26	148,70	-148,77
β_y	1.229,43	974,59	771,48	779,23	782,42	783,11
β_z	-252,42	95,35	121,21	156,39	153,74	158,02
β_{total}	1.258,55	982,32	792,80	807,75	811,13	812,62
β_{vec}	1.189,20	954,35	754,06	761,76	764,13	764,95

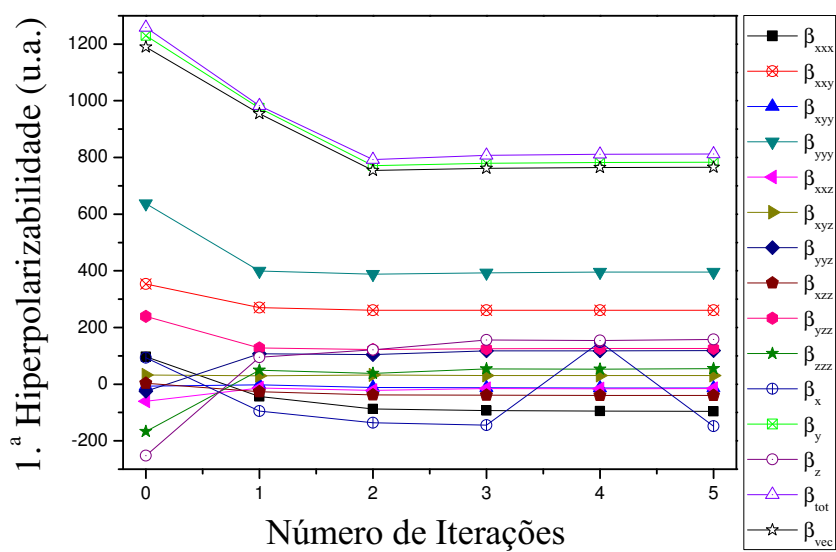


Figura C.5: Evolução dos valores da primeira hiperpolarizabilidade da LAP com o respectivo número de iterações ($B2PLYP/6 - 311 + G(d)$)

D Apêndice

Tabelas e gráficos para segunda hiperpolarizabilidade (γ)

Tabela D.1: *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* Resultados das componentes da segunda hiperpolarizabilidade e sua resultante (*u.a.*), onde NI representa o número de iterações

NI	0	1	2	3	4	5
γ_{xxxx}	51.569,70	37.033,30	36.003,50	37.025,90	37.085,90	22.548,90
γ_{yyyy}	58.759,80	34.297,30	33.708,30	33.784,40	33.854,80	36.892,80
γ_{zzzz}	41.093,10	17.729,20	15.723,10	15.318,30	15.284,10	23.950,90
γ_{xxyy}	17.870,50	12.139,80	11.838,20	12.139,40	12.187,10	10.906,90
γ_{xxzz}	13.168,20	8.433,24	8.178,82	8.213,53	8.236,64	8.098,74
γ_{yyzz}	-8.811,34	-1.306,03	-1.177,15	-924,21	-944,67	5.233,23
γ_{total}	49.830,32	29.284,35	28.204,24	28.446,36	28.498,82	28.526,74

Tabela D.2: *B2PLYP/6-311+G(d)* Resultados das componentes da segunda hiperpolarizabilidade e sua resultante (*u.a.*), onde NI representa o número de iterações

NI	0	1	2	3	4	5
γ_{xxxx}	39.707,30	30.856,60	30.358,00	31.216,80	31.287,00	31.370,40
γ_{yyyy}	45.577,40	28.946,20	28.612,40	28.730,70	28.777,90	28.787,40
γ_{zzzz}	31.584,80	14.932,90	13.439,10	13.162,70	13.133,60	13.114,30
γ_{xxyy}	13.964,20	10.232,30	10.066,40	10.331,20	10.371,10	10.398,10
γ_{xxzz}	10.412,40	7.168,23	7.013,38	7.061,47	7.083,98	7.087,87
γ_{yyzz}	-5.651,50	-943,03	-821,55	-630,35	-640,71	-618,06
γ_{total}	38.428,02	24.658,34	23.977,96	24.226,57	24.272,80	24.297,89

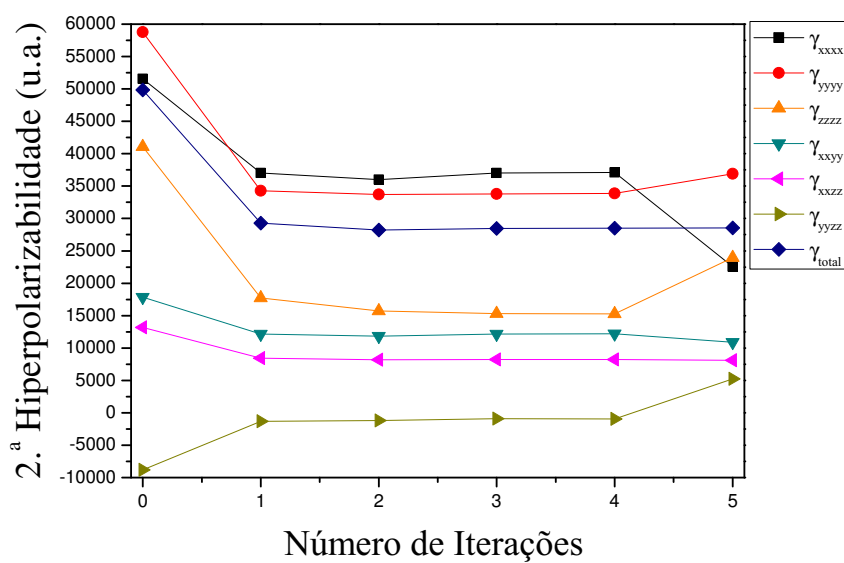


Figura D.1: Evolução dos valores da segunda hiperpolarizabilidade da *LAP* com o respectivo número de iterações (*CAM-B3LYP/6-311+G(d)*)

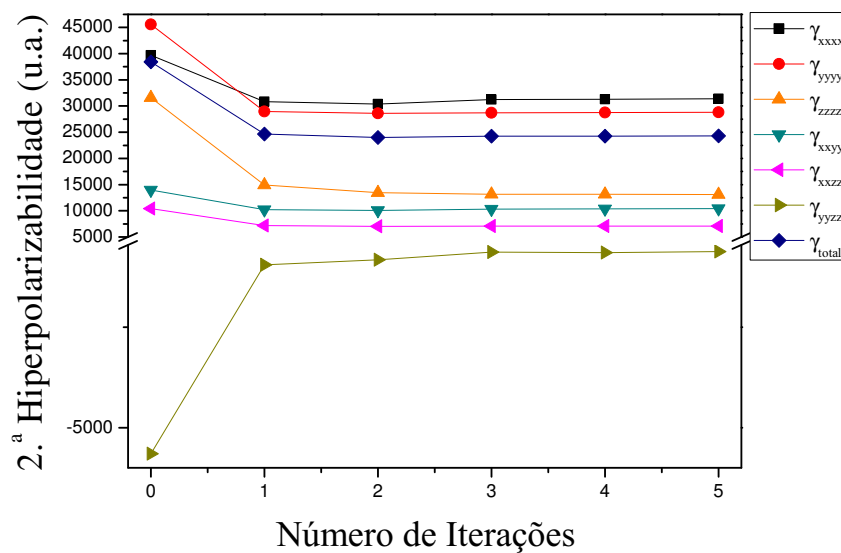


Figura D.2: Evolução dos valores da segunda hiperpolarizabilidade da *LAP* com o respectivo número de iterações (*B2PLYP/6-311+G(d)*)

E Anexos

OPINIÃO: Development of a Transition State Database from Chemical Reactions

REG
SECI
SENAI
IEL
ICA BRASIL

SENAI

REVISTA

Processos Químicos

Revista Científica da Faculdade de
Tecnologia SENAI Roberto Mange

Ano 9
n° 18
Jul/Dez
2015

www.rpqsenai.org.br

Simpósio Brasileiro de Química Teórica



SBQT

2 0 1 5

Cálculo da Segunda Hiperpolarizabilidade da L-arginina Fosfatada Monohidratada Considerando o Efeito do Ambiente Cristalino

Rosemberg Fortes Nunes Rodrigues, Clodoaldo Valverde, Basílio Baseia & Heibbe C. B. de Oliveira

Introdução

Para uma classe de matérias com alta aplicabilidade em óptica moderna estão os materiais com características Óptica não Linear (ONL), no qual os cristais híbridos orgânicos-inorgânicos se mostraram excelentes candidatos para a sua confecção [1]. Estes sistemas podem exibir elevado comportamento óptico não linear na região do visível e boa estabilidade térmica e mecânica, quando comparados com os cristais orgânicos. Um típico cristal orgânico-inorgânico ONL é a L-arginina fosfatada monohidratada ($C_6H_{14}N_4O_2H_3PO_4H_2O$), mais conhecida pela sigla (LAP) [2,3]. A sua unidade cristalográfica assimétrica é composta por uma molécula orgânica quiral [L-arginina]⁺, uma molécula inorgânica [H_2PO_4]⁻, e uma molécula de água.[3].

A estrutura cristalina da LAP pode ser descrita como camadas alternadas de íons de fosfato, íons L-arginina e moléculas de água presas por ligações intermoleculares de hidrogênio de uma forma rígida não-centrossimétrica [2]. A estrutura molecular da LAP é mostrada na figura 13.

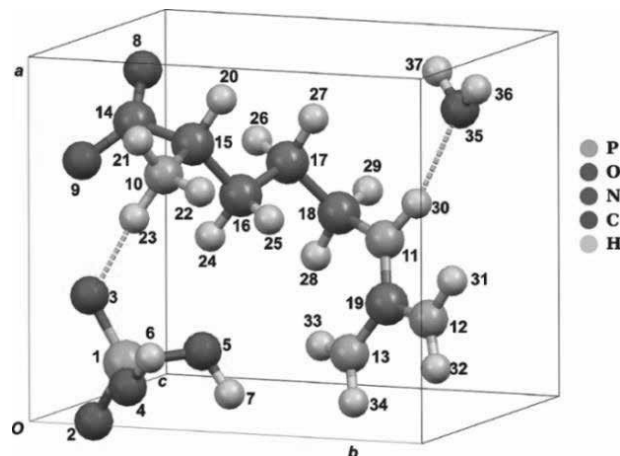


Figura 1. Estrutura molecular da unidade assimétrica da LAP4)

No estado sólido, a LAP se cristaliza no sistema monoclinico, que pertence ao grupo de simetria espacial $P2_1$, e os parâmetros da cela unitária são $a = 7,319 \text{ \AA}$, $b = 7,912 \text{ \AA}$, $c = 10,779 \text{ \AA}$, $\beta = 98,05^\circ$ (ângulo cristalográfico entre os eixos a e c) [3]. Observa-se ainda a existência de duas unidades assimétricas por cela unitária. No presente

trabalho empregamos um modelo teórico proposto por Fonseca et al. [4] para explorar as propriedades cristalinas da L-arginina fosfatada monohidratada. O objetivo é obter a segunda hiperpolarizabilidade dessa molécula envolvida em um ambiente cristalino, para este fim, utilizou-se a teoria do funcional da densidade (DFT-Density Functional Theory).

Métodos

Nesse trabalho foi feita uma abordagem supramolecular através da qual é possível detectar os efeitos da polarização do meio sobre as propriedades elétricas da LAP. Nesse aspecto, as moléculas vizinhas são vistas como cargas pontuais. Esta aproximação se baseia no fato de que as interações entre moléculas são, predominantemente, de natureza eletrostática e leva em conta os efeitos eletrostáticos de longo alcance [5].

A figura 2 mostra uma molécula de LAP envolvida por outras iguais. Nesse trabalho foi considerado um número próximo de 249 unidades assimétricas como cargas pontuais, constituindo um conjunto de celas unitárias 5X5X5, e cada cela unitária contendo duas unidades assimétricas.

Os cálculos foram feitos nos nível DFT usando o conjunto de funções base 6-311+G(d), para os seguintes funcionais de densidade: B3LYP, B2PLYP, CAM-B3LYP.

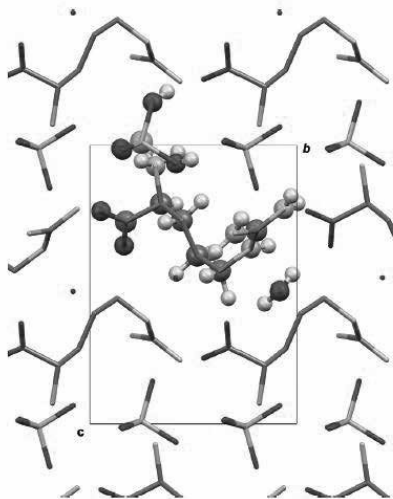


Figura 2. Projeção ao longo do eixo a do cristal mostrando a unidade assimétrica de LAP envolvida no campo de polarização das moléculas das unidades envolvidas tratadas como cargas pontuais.

Resultados e Discussão

Inicialmente o cálculo das propriedades elétricas do cristal de LAP foi efetuado por Fonseca et al. [4], no nível MP2 utilizado o conjunto de funções base 6-311+G(d). Nesse trabalho as propriedades elétricas calculadas foram momento de dipolo, polarizabilidade linear e primeira hiperpolarizabilidade.

No presente trabalho, realizamos os cálculos das propriedades elétricas do cristal de LAP em nível DFT utilizando os funcionais, CAM-B3LYP, B3LYP e B2PLYP, e com o conjunto de funções base 6-311+G(d).

Ao comparar os valores do momento de dipolo elétricos da molécula envolvida no nível DFT, utilizando diferentes funcionais, com o valor invariável de 33,26 D (MP2), obtêm-se percentuais variados. Desse modo o CAM-B3LYP, nota-se uma diferença de 0,21%. Assim, seguindo o mesmo raciocínio comparativo, verificam-se que, para B3LYP, tem-se 0,75% e por último, B2PLYP uma diferença de 0,45%.

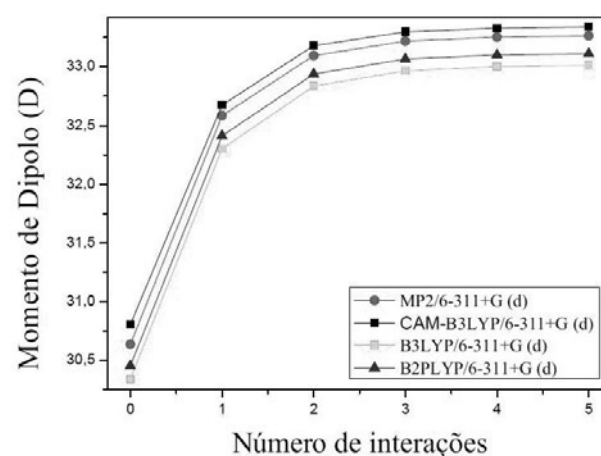


Figura 3. Evolução dos valores do momento de dipolo da LAP com os respectivos números de interação (conjunto cela unitária 5X5X5)

Para o cálculo da segunda hiperpolarizabilidade utilizou-se o funcional CAM-B3LYP e B2PLYP, pois ambos representaram valores próximos ao MP2 no cálculo do momento de dipolo, com o objetivo de mostrar os valores de (γ) , notando uma rápida convergência assim como para o momento de dipolo.

A tabela 1 mostram os resultados das componentes e resultante para segunda hiperpolarizabilidade (γ) da LAP com os respectivos números de interação e uma visualização alternativa dessa convergência fica evidente através de gráficos da figura 3

Tabela 1. CAM-B3LYP/6-311+G(d) Resultados das componentes da segunda hiperpolarizabilidade e sua resultante (10-36esu)

Número de Interações	0	1	2	3	4	5
γ_{xxxx}	25,97	18,65	18,13	18,65	18,68	11,36
γ_{yyyy}	29,60	17,27	16,98	17,02	17,05	18,58
γ_{zzzz}	20,70	8,93	7,92	7,72	7,70	12,06
γ_{xxyy}	9,00	6,11	5,96	6,11	6,14	5,49
γ_{xxzz}	6,63	4,25	4,12	4,14	4,15	4,08
γ_{yyzz}	-4,44	-0,66	-0,59	-0,47	-0,48	2,64
γ_{total}	25,10	14,75	14,21	14,33	14,35	14,37

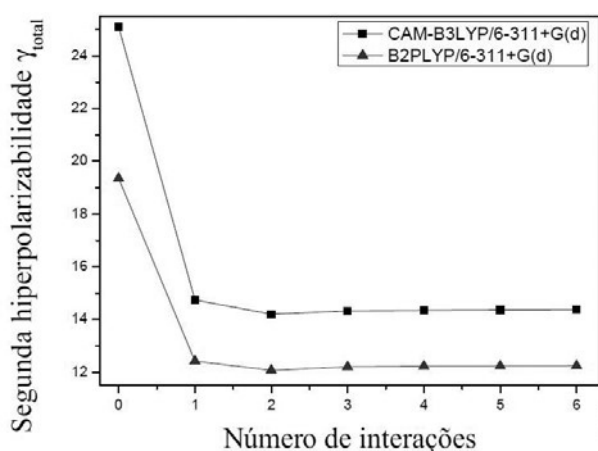


Figura 2. CAM-B3LYP e

Conclusões

Dessa forma os resultados apresentados para (γ) serão de fundamental importância para o meio científico, pois o entendimento das propriedades ópticas dos materiais propicia a obtenção das maneiras de manipulação da luz. As investigações sobre essas propriedades e esse tipo material são vitais à aplicação da óptica moderna.

Agradecimentos

Os autores são gratos pelo apoio dado por FAPEG, CAPES e CNPQ.

Referências

1. S. Manivannan, S. Dhanuskodi, K. Kirschbaum; S. K. Tiwari, Cryst. Growth Des. 5, 1463, (2005).
2. K. Aoki, K. Nagano, Y. Litaka, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 27, 11, (1971).
3. E. Espinosa, C. Lecomte, E. Molins, S. Veintemillas, A. Cousson, W. Paulus, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 52, 519, (1996).
4. T. L. Fonseca, J.R. Sabino, M. A. Castro, H. C. Georg, J. Chem. Phys. 133, 144103, (2010).
5. M. B. Kanoun, E. Botek, B. Champagne, Chem. Phys. Lett. 487, 256, (2010).

Rosemberg Fortes Nunes
Rodrigues^{a,b}, Clodoaldo
Valverde^{a,b*}, Basílio Baseia^c,
Heibbe Cristhian Benedito de
Oliveira^d

^a Campus Henrique Santillo, Universidade Estadual de Goiás, Rod. BR 153, km 98, 75.132-903 Anápolis, GO, Brasil.

^b Universidade Paulista (UNIP), Rod. BR 153, km 7, 74.845-090 Goiânia, GO, Brasil

^c Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, 74.001-970 Goiânia, GO, Brasil.

^d Laboratório de Modelagem de Sistemas Complexos, Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70904-970 Brasília, Brasil.

*E-mail: valverde@ueg.br

Theoretical study of third-order hyperpolarizability for L-arginine phosphate monohydrate including polarization effects of the crystalline environment

C. Valverde,^{1,2,3,*} R.F.N. Rodrigues,^{1,3} H.C.B. de Oliveira,⁴ and B. Baseia^{5,6}

¹*Câmpus Henrique Santillo, Universidade Estadual de Goiás, 75.132-903, Anápolis, GO, Brazil*

²*Escola Superior Associada de Goiânia (ESUP) - 74.840-090, Goiânia, GO, Brazil*

³*Universidade Paulista (UNIP), 74845-090, Goiânia, GO, Brazil*

⁴*Laboratório de Modelagem de Sistemas Complexos, Instituto de Química,*

Universidade de Brasília, 70904-970, Brasília, DF, Brazil

⁵*Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, 74001-970 Goiânia, GO, Brazil*

⁶*Departamento de Física, Universidade Federal da Paraíba, 58.051-970, João Pessoa, PB, Brazil*

(Dated: February 10, 2016)

In this work we use a supramolecular approach and an iterative electrostatic polarization scheme to provide a view of the non-linear optical behavior of the third order of the crystal L-arginine phosphate monohydrate in both cases (static) and (dynamic) calculate the linear polarizability (α) and the second hiperpolarizabilities (γ) using a new supra molecular approach by combined with an iterative electrostatic scheme where the neighboring molecules are represented by point charges. The results of calculations of the HOMO and LUMO energies show that charge transfer occurs inside the molecule. The computational results of the second hiperpolarizabilities exhibit that the molecule presents second hiperpolarizability with values different of zero, which implies a third order microscopic behavior.

I. INTRODUCTION

Organic nonlinear optical (NLO) compounds are intensively studied, primarily for their potential use in the design of photonic and optoelectronic devices [1–3].

Among the pioneers in the optical experiments using nonlinear properties, and in view of their electro-optical properties, the first of the exploited nonlinear media were the potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4 -KDP) and the dihydrogen phosphate of ammonia ($NH_4H_2PO_4$ -ADP). Their predecessor, the KTP (potassium titanium phosphate), was discovered by P. Frenkel et al. in 1961 [4] shortly after the laser invention in 1960. The applicability of these materials is determined not only by its physical and chemical properties but also due to their supramolecular organization in solid state [5–8].

A nonlinear polarization may occur when intense light propagates inside transparent nonlinear materials. Due to the strong connection of the electrons to the nucleus, the electrons of the outer layers or valence electrons exert greater response to stimulation. If the radiation field is comparable with the interatomic field due to the high intensity of light, the electrical charges of the medium behave as non harmonic oscillators and the induced polarization exhibits a nonlinear behavior; this causes a change in the refractive index of the medium as function of the intensity of the incident light [9]. More intense linear processes are usually related to the second order susceptibility, which is responsible, e.g., for second harmonic generation [10] and wave mixing process. One type of manifestation of the second harmonic is the

frequency doubling, e.g., produced by a laser light after passing through a nonlinear material. Such nonlinearity occurs only in materials having noncentrosymmetric arrangement, or a specific class of materials. The materials having symmetrical centre in turn, exhibit third order nonlinearity, also giving rise to very important optical effects with crucial roles played in gaseous and liquid lasers [11, 12].

A class of materials with high applicability in modern devices might offer such nonlinear optical features. As one of them we can cite the hybrid organic-inorganic crystals. Besides being excellent candidates for preparation [13, 14] these crystals can exhibit high nonlinear optical behaviour in the visible region, with good thermal performance and mechanical stability when compared with organic crystals. A typical organic-inorganic crystal is the L-arginine phosphate monohydrate ($C_6H_{14}N_4O_2H_3PO_4H_2O$), better known by the acronym (LAP) [15–19]. Its crystallographic asymmetric unit consists of a chiral organic molecule [*L-arginine*]⁺, an inorganic molecule [H_2PO_4]⁻, and a water molecule [16, 19].

Following the context exposed above, in the present work we employ a theoretical model called “iterative electrostatic polarization scheme” to explore the crystal properties of the *L-arginine* phosphate monohydrate, which has the desired nonlinear optical characteristics. The aim is to obtain the second hyperpolarizability of this crystal. We have calculated the second hyperpolarizability of the *L-Arginine* and also the *HOMO-LUMO*.

Knowledge of the sign of the nonlinear *Kerr* index is crucial for applications in nonlinear optics and quantum optics since it determines the stabilization of the propagation of ultrashort laser pulses. A positive value causes self focusing of an incident beam, while a negative value causes self-defocusing. The above mentioned types of

* valverde@ueg.br

nonlinear properties of crystals have also been explored in experiments involving the interaction between two-level atoms and electromagnetic fields. This type of interaction was extended to other similar systems using electronic devices, as a Cooper pair box interacting with a nanomechanical resonator [20–30]. Such coupled systems constitute important issue in quantum optics and laser physics. However, there is significant interest in exploring the second order NLO effects, which are important for immediate practical applications. Then, a convenient arrangement that includes a nonlinear crystal to these hybrid systems enables us to explore its influence upon the quantum states of these devices. Actually, the higher-order terms, $\chi^{(5)}E^{(5)}(t)$, etc, are responsible for higher-order *Kerr* effects [31–33].

II. STRUCTURAL PROPERTIES AND COMPUTATIONAL DETAILS

The interest in the present work is also concerned with the amino acid arginine ($C_6H_{14}N_4O_2$) abbreviated as Arg. It plays an important role in organic process, being absorbed by humans by food intake. There are two conformations for arginine: first, the *COOH* groups *R* (radical) *NH2* and *H* are organized in a counterclockwise direction and in this case we have the *L-arginine*; in the second case the same group organizes in a clockwise direction, being called *D-arginine*. The crystal structure of *LAP* may be described as alternating layers of phosphate ions, *L-arginine* ions and water molecules held together by intermolecular hydrogen bonds in a rigid, non-centrosymmetric crystal [15]. The molecular structure of *LAP* is shown in Figure (1).

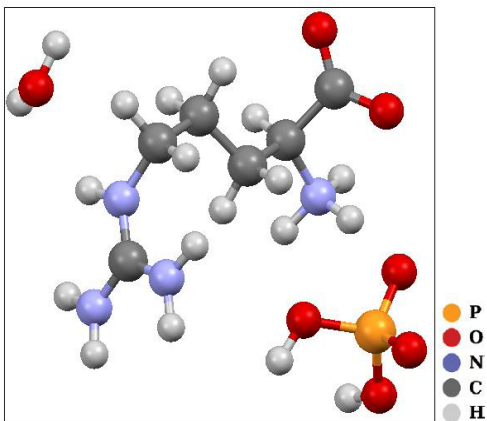


FIG. 1. Molecular structure of the asymmetric unit LAP.

In the solid state the *LAP* crystallizes in the monoclinic system, which belongs to the space group $P2_1$ and the parameters of the unit cell are $a = 7.319\text{\AA}$, $b = 7.912\text{\AA}$, $c = 10.779\text{\AA}$, $\beta = 98.05^\circ$ (crystallographic angle between the a and c axes) [19]. It is also observed

that there are two asymmetric units per unit cell.

In this work, a supramolecular approach was done to enable us detecting the action of polarized medium on the electrical properties of the *LAP*. In this regard, the neighbouring molecules are seen as point charges and this approach relies on the fact that the interactions between molecules have predominantly electrostatic nature and take into account the long-range action of electrostatic effects [34, 35].

Figure (2) shows a *LAP* molecule involved in the environment of equal others. In this work we considered a number close to 249 asymmetric units as point charges, constituting a set of unit cells $5 \times 5 \times 5$ with each unit cell containing two asymmetrical units.

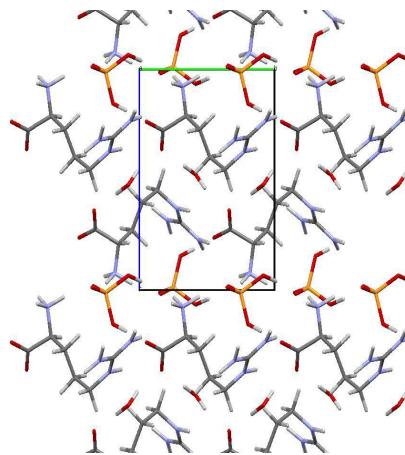


FIG. 2. Projection along the axis of the crystal showing the asymmetric unit LAP involved in the bias field the molecules of the units involved, treated as point charges

The calculations were made on the *DFT* level using the set of base functions $6-311+G(d)$, for the following density functionals: *B3LYP*, *B2PLYP*, and *CAM-B3LYP*. We obtain the evolution of the values of the dipole moment (μ) and of the second hyperpolarizability (γ) with respect to the number of interactions involved, for the isolated *LAP* (step 0) and the *LAP* surrounded by other molecules of the medium (step 1 to 5). The theoretical calculations were performed using the computer program *Gaussian-09*.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS FOR THE CRYSTALS

We calculate the second static hyperpolarizability. All results in this section are reported using the conventional Taylor series [36]. The average of the second hyperpolarizability $\langle \gamma \rangle$ is defined as

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{15} \sum_{ij=x,y,z} (\gamma_{iijj} + \gamma_{ijji} + \gamma_{ijij}), \quad (1)$$

$$= \frac{1}{15} \sum_{ij=x,y,z} (2\gamma_{iijj} + \gamma_{ijji}). \quad (2)$$

We will use Kleinmann symmetry and therefore also the $\langle \gamma \rangle$ in static case is reduced to

$$\langle \gamma \rangle = \frac{\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})}{5}. \quad (3)$$

Again, the number of nonzero independent components of γ is constrained by the permutation rule, sign reversal, and molecular symmetry. For the Kerr anisotropy the following definition is used:

$$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle = \sum_{ij=x,y,z} \left(\frac{3\gamma_{iijj} - \gamma_{iijj}}{10} \right). \quad (4)$$

Therefore, along with the various tensor components we also computed the averaged value.

Comparing the electrical dipole moment of the molecule involved the values of the *DFT* method using a different functional, we obtain various values (see Figure (3)), which are close to the value $33.26D$ (*MP2*) obtained by Fonseca et al. [37]. In this way, using the *CAM-B3LYP* method one observes difference of 0.21%. Next, following the same comparative reasoning we verify that for the *B3LYP* method we obtain the difference 0.75% and finally, for *B2PLYP* method the difference is 0.45%.

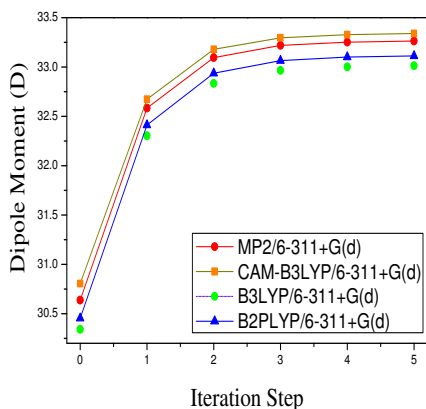


FIG. 3. Evolution of the values of the dipole moment of the *LAP* with the respective interaction numbers. A unit cell assembly $5 \times 5 \times 5$ was considered (step 0 indicates the isolated molecule and the other steps indicate the molecule on the effect of its neighbours).

In the calculation of the second hyperpolarizability the methods *CAM-B3LYP* and *B2PLYP* were employed, since both provide values close to those of the *MP2*

method in the calculation of the dipole moment. The main purpose is to verify the range of values of $\langle \gamma \rangle$, where we have noted a rapid convergence. The same occurs for the dipole moment. The Table (I) shows the results of the components and their sum for the hyperpolarizability (γ) for the *LAP*, including the respective number of interactions. An alternative visualization of this convergence is shown in the plots of Figure (4).

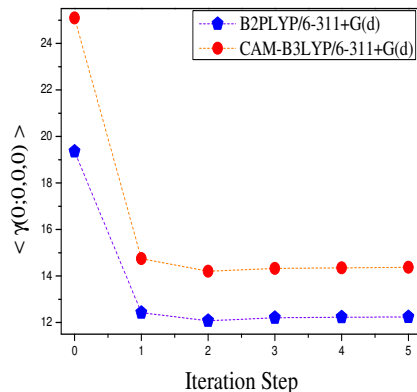


FIG. 4. Evolution static of the values of the second hyperpolarizability *LAP* with respective number of interactions (*CAM-B3LYP* and *B2PLYP/6-311+G(d)*)

All components γ show a fast convergence. It can be seen that polarization effects have a great impact on the components of the second hyperpolarizability tensor. For example, the inclusion of the polarization effects modifies the tensor γ_{yyyy} . This tensor reaches its maximum value in the isolated molecule; however, when including the electrostatic features, the value of the tensor γ_{xxxx} becomes dominant (see Table (I)). The convergent results for $\langle \gamma \rangle$ are, respectively, 25.0981 (isolated) and 14.3733 (involved) in $10^{-36} esu$.

A comparison with the case *isolated*, the magnitude of the second hyperpolarizability is reduced to about 42.73%, using the *B3LYP-CAM* method. In the crystal *LAP* the effects of intermolecular interactions are more evident along the *b* axis, where the *LAP* units have strong hydrogen bonds and Coulomb interactions [37]. This result reinforces those for the dipole moment that indicate a strong dipole-dipole interaction involving asymmetric units along the *b* axis.

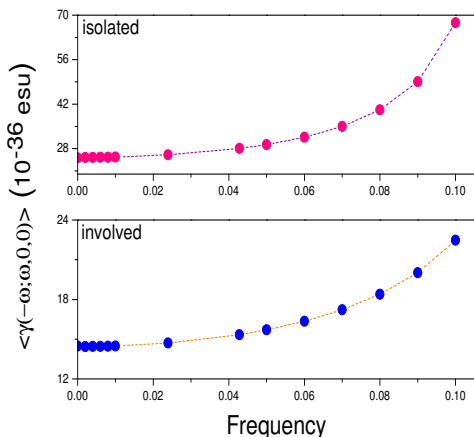
IV. RELATING DYNAMIC SECOND HYPERPOLARIZABILITY

Here we present the first estimate of the second hyperpolarizability dynamic effects, $\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$ and $\langle \gamma(-2\omega; \omega, \omega, \omega) \rangle$, to the isolated and involved molecule *LAP*, for two frequency standards: $\omega = 0.0239 a.u.$, corresponding to $\lambda = 1907 nm$, and $\omega = 0.0428 a.u.$, corresponding to $\lambda = 1064 nm$. When comparing the value of

TABLE I. *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* Results of components of the second hyperpolarizability. Results are in ($10^{-36} esu$)

Iteration Step	0	1	2	3	4	5
γ_{xxxx}	25.97	18.65	18.13	18.65	18.68	18.74
γ_{yyyy}	29.59	17.27	16.98	17.05	17.05	17.06
γ_{zzzz}	20.70	8.93	7.92	7.70	7.70	7.68
γ_{xxyy}	9.00	6.11	5.96	6.14	6.14	6.15
γ_{xxzz}	6.63	4.24	4.12	4.15	4.15	4.15
γ_{yyzz}	-4.43	-0.66	-0.59	-0.47	-0.47	-0.47
$\langle \gamma \rangle$	25.10	14.75	14.20	14.35	14.35	14.37

the second hyperpolarizability for the isolated molecule in the static case, $\langle \gamma(0; 0, 0, 0) \rangle$, with the dynamical cases, $\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$ and $[\langle \gamma(-2\omega; \omega, \omega, \omega) \rangle]$, for the values of frequencies in the range $0.0239 - 0.0428 a.u.$, we observe an increase of 3.75% – 11.80% and [11% – 47.61%]. Meanwhile, the results for the involved molecule are 2.37% – 6.75% and [6.33% – 6.75%], as shown in the Table (II). The dispersion curves of the molecule isolated and molecule involved are shown in Fig. (5). The figure shows that in both cases the second hyperpolarizability exhibit similar frequency-dependent behaviour. For the highest value of the frequency considered, $\omega = 0.10 a.u.$, the molecule involved presents the value of second hyperpolarizability 66.76%, smaller than that exhibited for the molecule isolated - see Fig. (5).

FIG. 5. Evolution dynamic of the values of the second hyperpolarizability LAP with respective number of frequencies

V. FRONTIER MOLECULAR ORBITALS

In general, the energies of the highest occupied molecular orbital *HOMO* are used; the same is valid for the lowest unoccupied molecular orbital *LUMO* and the reason comes from the fact that these properties provide information about the ‘electron-donor/electron-acceptor’ character of a compound, and consequently the formation of a complex of charge transfer [38]. The energy of the

HOMO measures the electron-donor character of a compound while the *LUMO* energy measures the same for the electron-acceptor. From this configuration, two important features can be observed: the higher the energy of the *HOMO*, the greater the electron-donor and, the lower the energy of the *LUMO* lower the resistance to accept electrons. The energies of the *HOMO* and *LUMO* have been used for decades as chemical reactivity ratios and are commonly correlated with other indices such as electron affinity and ionization potential [39–41].

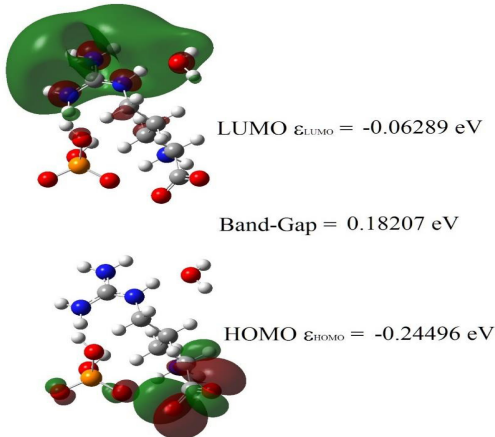
The *LUMO* energy is directly related to the molecular electron affinity and it characterizes the susceptibility of the molecule against an attack by a nucleophile. Both the energy of the *HOMO* and *LUMO* are important in the radical reactions [42]. The difference in energy between the *HOMO* and *LUMO* is the important index of chemical stability [43]. A large *HOMO-LUMO* gap implies a high stability with respect to chemical reactions [44]. They are also used to describe the chemical softness and hardness. The chemical concept of molecular hardness and softness was formulated according to the concept of acids and Lewis bases [45]. For a base “soft” (or smooth), the donor atom has high electronegativity and low polarizability and can be easily oxidized, or being associated with occupied orbital (*HOMO*) of high energy, which makes it more effective to interact with the *LUMO* of soft acids (the energy difference between the *HOMO* and *LUMO* is small).

Figure (6) shows a graphical representation of the energy levels distribution for the orbitals *HOMO* and *LUMO*. In this calculation we have used the method *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* for L-arginine. The study of the molecular orbital helps us to get a better understanding of the nature of the chemical bond regime [46]. Figure (6) displays the *HOMO* orbital of the isolated molecule ($-0.24496eV$), the molecule involved ($-0.17819eV$), the *LUMO* orbital of the isolated molecule ($-0.06289eV$) and the molecule involved ($0.01278eV$). The high value of the band-gap of the isolated molecule is ($0.18207eV$) whereas in the case of molecule involved the value of band-gap is ($0.19097eV$). These results indicate that this compound has high chemical stability and high excitation energy.

It is therefore possible to estimate the hardness or softness of a molecule. These values are expressed in terms of

TABLE II. *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* Results of components of the second hyperpolarizability. Results are in ($10^{-36} esu$)

LAP	$\omega = 0.0239 a.u.$		$\omega = 0.0428 a.u.$	
	$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$	$\langle \gamma(-2\omega; \omega, \omega, \omega) \rangle$	$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$	$\langle \gamma(-2\omega; \omega, \omega, \omega) \rangle$
Isolated	26.04	28.06	27.86	37.05
Involved	14.71	15.34	15.28	17.67

FIG. 6. *LUMO-HOMO* of the isolated molecule.

the ionization energy of the neutral atom and its anion. Thus, molecules that have a high ionization potential and high electronegativity have high absolute hardness, and the higher the hardness, the lower the smoothness of the molecule. The hardness (η) and the softness (ξ) of a molecule are given respectively by [42],

$$\eta = \frac{(\epsilon_L - \epsilon_H)}{2}, \quad (5)$$

$$\xi = \frac{1}{\eta}, \quad (6)$$

where ϵ_H and ϵ_L stand for the orbital energies of the *HOMO* and *LUMO*, respectively. The chemical hardness is directly related to the chemical stability. Thus, it can be said that hardness is the resistance to deformation of a molecule and softness is the ease with which a molecule is deformed. The smaller (higher) the softness (hardness), the lower the amount of energy required for the transition of an electron from the *HOMO* to the *LUMO*. The rigid molecules are not more polarizable than the soft ones because they need a lot of energy for excitation [41]. Figure (7) shows the hardness as function of the steps: we observe that the hardness is $0.09104eV$ for the isolated molecule and, when considering the molecule involved (under influence of the neighboring atoms), the hardness increases and stabilizes from the fifth step, showing the crystal hardness close to the value $0.09549eV$.

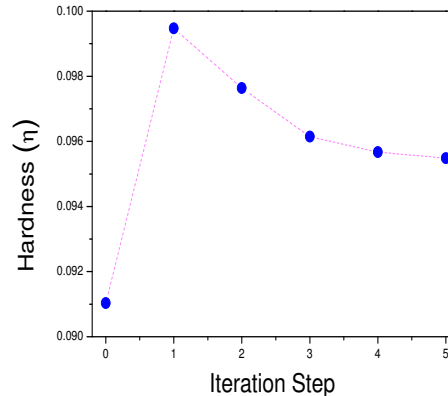


FIG. 7. Hardness as function of the steps.

VI. CONCLUSION

In this work we obtain and compare the values of the second hyperpolarizability for the cases of isolated molecule and considering it under the effects of the crystalline environment. To this end we have used the charge point model and we should emphasize that this is a simple approach to treat the polarization effects of the outer molecules forming the solid environment while other factors can also affect the calculation of *NLO* responses of a molecular crystal. The chemical calculations with the charge point method can be used to understand the spatial contribution of electrons to the second hyperpolarizability. Thus the results presented for (γ) are very important to the community of the area, since the understanding of optical properties of materials stimulates advances of the light manipulation. Investigations of these properties of the mentioned materials are relevant in the application of modern optics. An important result of this study is the 5% increase in Band-Gap of the molecule involved, compared to the value obtained for the isolated molecule. It was also observed an increase in hardness, being proportional to that in the Band-Gap. The comparison of the Band-Gap for the isolated molecule and the molecule affected by its crystal neighbourhood reveals an acceptable agreement. As future perspective, we will devote attention to study the influences of different nonlinear crystals on the time evolution of atomic properties, as the scenario where as atom interacts with a light field, both systems quantized and affected by the presence of these crystals.

VII. ACKNOWLEDGEMENTS

We thank the CNPq and FAPEG for the partial supports.

-
- [1] D. S. Chemla, J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, vol. 1-2, Academic Press, San Diego, Calif, USA, 1987.
- [2] P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1991.
- [3] H. S. Nalwa, S. Miyata, Eds., *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton, Fla, USA, 1997.
- [4] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Generation of Optical Harmonics*, *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961) 118.
- [5] T. J. Marks, M. A. Ratner, *Design, Synthesis, and Properties of Molecule-Based Assemblies with Large Second-Order Optical Nonlinearities*, *Angew Chem., Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 155-173.
- [6] M. S. Wong, C. Bosshard, P. Günter, *Crystal engineering of molecular NLO materials*, *Adv. Mater.* 9 (1997) 837-842.
- [7] T. S. Van Verbiest, S. Van Elshocht, M. Kauranen, L. Hellemans, J. Snauwaert, C. Nuckolls, T. J. Katz, A. Persoons, *Enhancement of Nonlinear Optical Properties Through Supramolecular Chirality*, *Science* 282 (1998) 913-915.
- [8] W. Wu, D. Wu, W. Cheng, H. Zhang, J. Dai, *Syntheses, Crystal Growths, and Nonlinear Optical Properties for 2-Carboxylic acid-4-nitropyridine-1-oxide Crystals with Two Different Arrangements of Chromophores*, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 2316-2323.
- [9] B. E. A. Saleh, M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*. John Wiley & Sons, 1991.
- [10] M. Tarazkar, D.A. Romanov, R. J. Levis, *Theoretical study of second-order hyperpolarizability for nitrogen radical cation*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 48 (2015) 094019.
- [11] H. M. Nussenzveig, *Introduction to Quantum Optics*, Gordon and Breach, NY, 1973.
- [12] M.O. Scully, W.E. Lamb, *Quantum Theory of an optical maser. I. General theory*, *Phys. Rev.* 159 (1967) 208.
- [13] S. Manivannan, S. Dhanuskodi, K. Kirschbaum, S. K. Tiwari, *Design of an Efficient Solution Grown Semiorganic NLO Crystal for Short Wavelength Generation : 2-Amino-5-Nitropyridinium Tetrafluoroborate*, *Cryst. Growth Des.* 5 (2005) 1463-1468.
- [14] W. Bi, N. Louvain, N. Mercier, J. Luc, I. Rau, F. Kazjar, B. Sahaoui, *A Switchable NLO Organic-Inorganic Compound Based on Conformationally Chiral Disulfide Molecules and Bi(III) Iodobismuthate Networks*, *Adv. Mater.* 20 (2008) 1013-1017.
- [15] K. Aoki, K. Nagano, Y. Itaka, *The crystal structure of L-arginine phosphate monohydrate*, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 27 (1971) 11-23.
- [16] S. B. Monaco, L. E. Davis, S. P. Velsko, F. T. Wang, D. Eimerl, A. Zalkin, *Synthesis and characterization of chemical analogs of L-arginine phosphate*, *J. Cryst. Growth* 85 (1987) 252-255.
- [17] D. Eimerl, S. Velsko, L. Davis, F. Wang, G. Loiacono, G. Kennedy, *Deuterated L-arginine phosphate: a new efficient nonlinear crystal*, *IEEE J. Quantum Electron.* 25 (1989) 179-193 .
- [18] A. Yokotani, T. Sasaki, K. Fujioka, S. Nakai, C. Yamanaka *Growth and characterization of deuterated L-arginine phosphate monohydrate, A new nonlinear crystal, for efficient harmonic generation of fusion experiment laser*, *J. Cryst. Growth* 99 (1990) 815-819.
- [19] E. Espinosa, C. Lecomte, E. Molins, S.Ventemillas, A. Cousson, W. Paulus, *Electron density study of a new nonlinear optical material: L-arginine phosphate monohydrate (LAP). Comparison between X-X and X-(X + N) refinements*, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 52 (1996) 519-534.
- [20] S. N. Shevchenko, S. Ashhab, Franco Nori, *Landau-Zener-Stueckelberg interferometry*, *Physics Reports* 492 (2010) 1-30.
- [21] Yu-xi Liu, A. Miranowicz, Y. B. Gao, J. Bajer, C. P. Sun, Franco Nori, *Qubit-induced phonon blockade as a signature of quantum behavior in nanomechanical resonators*, *Phys. Rev. A* 82 (2010) 032101.
- [22] J. Q. You and Franco Nori, *Atomic physics and quantum optics using superconducting*, *Nature* 474 (2011) 589-597.
- [23] C. Valverde, A.T. Avelar, B. Baseia, *Controlling statistical properties of a cooper pair box interacting with a nanomechanical resonator*, *Physica A* 390 (2011) 4045-4055.
- [24] I. Buluta, S. Ashhab, Franco Nori, *Natural and artificial atoms for quantum computation*, *Reports on Progress in Physics* 74 (2011) 104401.
- [25] P. D. Nation, J. R. Johansson, M. P. Blencowe, Franco Nori, *Colloquium: Stimulating uncertainty: Amplifying the quantum vacuum with superconducting circuits* *Rev. Mod. Phys.* 84 (2012) 1.
- [26] C. Valverde, H. C. B. de Oliveira, A. T. Avelar, B. Baseia, *Controlling excitation inversion of a cooper pair box interacting with a nanomechanical resonator*, *Chin. Phys. Lett.* 29 (2012) 080303.
- [27] C. Valverde, A. T. Avelar, B. Baseia, *Quantum communication via controlled holes in the statistical distribution of excitations in a nanoresonator coupled to a cooper pair box*, *Chin. Phys. B* 21 (2012) 030308.
- [28] C. Valverde, B. Baseia, *Engineering information in states of a nanomechanical resonator coupled to a cooper pair box*, *Quantum Inf. Process.* 12 (2013) 2019-2025.
- [29] I. M. Georgescu, S. Ashhab, Franco Nori, *Quantum simulation*, *Rev. Mod. Phys.* 86 (2014) 153.
- [30] J. R. Johansson, N. Lambert, I. Mahboob, H. Yamaguchi, Franco Nori, *Entangled-state generation and Bell inequality violations in nanomechanical resonators* *Phys. Rev. B* 90, (2014) 174307.
- [31] P. Béjot, E. Cormier, E. Hertz, B. Lavorel, J. Kasparian, J. P. Wolf, O. Faucher, *High-field quantum calculation*

- reveals time-dependent negative Kerr contribution, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 043902.
- [32] C. Köhler, R. Guichard, E. Lorin, S. Chelkowski, A.D. Bandrauk, L. Bergé, S. Skupin, Saturation of the nonlinear refractive index in atomic gases, *Phys. Rev. A* 87 (2013) 043811.
- [33] J.K. Wahlstrand, Y.H. Cheng, Y.H. Chen, and H.M. Milchberg, Optical nonlinearity in Ar and N₂ near the ionization threshold, *Phys. Rev. Lett.* 107 (2011) 103901.
- [34] M. Guillaume, B. Champagne, D. Bégué, C. Pouchan, Electrostatic interaction schemes for evaluating the polarizability of silicon clusters. *Chem. Phys.* 130 (2009) 134715.
- [35] M. B. Kanoun, E. Botek, B. Champagne, Electrostatic modeling of the linear optical susceptibilities of 2-methyl-4-nitroaniline, m-nitroaniline, 3-methyl-4-nitropyridine N-oxide and 2-carboxylic acid-4-nitropyridine-1-oxide crystals, *Chem. Phys. Lett.* 487 (2010) 256-262.
- [36] D. M. Bishop, Molecular vibration and nonlinear optics, *Advances in Chemical Physics*, 104 (1998) 1-40.
- [37] T. L. Fonseca, J. R. Sabino, M. A. Castro, H. C. Georg, A Theoretical Investigation of Electric Properties of L-arginine Phosphate Monohydrate Including Environment Polarization Effects, *J. Chem. Phys.* 133 (2010) 144103.
- [38] K. M. Honório, A. B. F. da Silva, An AM1 study on the electron-donating and electron-accepting character of biomolecules, *Int. J. Quant. Chem.* 95 (2003) 126-132.
- [39] R. Contreras, L. R. Domingo, J. Andrés, P. Pérez, O. Tapia, Nonlocal (Pair Site) Reactivity from Second-Order Static Density Response Function: Gas- and Solution-Phase Reactivity of the Acetaldehyde Enolate as a Test Case, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 1367-1375.
- [40] C. A. Heaton, A. K. Miller, R. L. Powell, Predicting the reactivity of fluorinated compounds with copper using semi-empirical calculations, *J. Fluorine Chem.* 107 (2001) 1-3.
- [41] R. R. Ternavisk, A. J. Camargo, F. B. C. Machado, J. A. F. F. Rocco, G. L. B. Aquino, V. H. C. Silva, and H.B. Napolitano, Synthesis, characterization, and computation study of a new dimethoxy-chalcone, *J. Mol. Model.* 20 (2014) 2526.
- [42] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 83 (1986) 8440-8441.
- [43] H. Sklenar, J. Jager, Molecular structure-biological activity relationships on the basis of quantum-chemical calculations. *Int. J. Quantum Chem.* 16 (1979) 467-484.
- [44] Z. Zhou, R. G. Parr, Activation hardness: New index for describing the orientation of electrophilic aromatic substitution, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5720-5724.
- [45] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Oxford University: Oxford, 1994.
- [46] K. Fukui, Role of Frontier Orbitals in Chemical Reaction. *Science* 218 (1982) 747-754.