



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



Gabriela Cândido Ribeiro

*Cálculos de Propriedades Elétricas da Enamina sob efeito do ambiente, usando a Teoria do Funcional de Densidade*

Anápolis

2016

Gabriela Cândido Ribeiro

*Cálculos de Propriedades Elétricas da Enamina sob efeito do ambiente, usando a Teoria do Funcional de Densidade*

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação Stricto Senso em Ciências Moleculares da UEG, como requisito para a obtenção do grau de MESTRE em Ciências Moleculares na área de concentração em Físico-Química Molecular.

**Orientador: Clodoaldo Valverde**

**Doutor em Física Computacional**

Anápolis

2016

Ribeiro, Gabriela Cândido

Cálculos de Propriedades Elétricas da Enamina sob efeito do ambiente, usando a Teoria do Funcional de Densidade / Gabriela Cândido Ribeiro - 2016

45.p

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

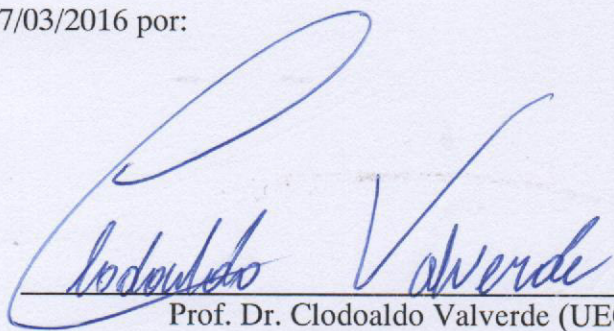
CDU 111.11

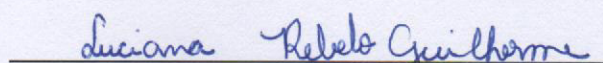
CÁLCULO DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA ENAMINA SOB EFEITO DO  
AMBIENTE, USANDO A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

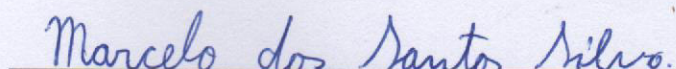
GABRIELA CÂNDIDO RIBEIRO

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestra em Ciências Moleculares.

Aprovada em 07/03/2016 por:

  
Prof. Dr. Clodoaldo Valverde (UEG)

  
Profa. Dra. Luciana Rebelo Guilherme (UEG)

  
Prof. Dr. Marcelo dos Santos Silva (IFG)

ANÁPOLIS – GO  
MARÇO 2016

*À minha família, aos meus amigos e aos meus professores.*

*”Você é um fantasma dirigindo um esqueleto coberto de carne, feito de poeira cósmica, em uma pedra que flutua pelo espaço. O que você tem a temer?”*

*Autor desconhecido*

## 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.
- Aos meus pais, Jorge Ribeiro e Djane Cândido, pela compreensão, carinho e incentivo que foram fundamentais para concluir mais essa etapa. Grata pelo amor de vocês por mim.
- À minha irmã, Daniela Canri, pela paciência e parceria nos momentos difíceis.
- Ao meu tio, Ronaldo Julio, pelo apoio e incentivo.
- Ao meu noivo, Thiago Coelho, pela ajuda, carinho, atenção e dedicação que foram essenciais nessa fase.
- Aos meus amigos pela compreensão e apoio constantes.
- Ao professor Clodoaldo Valverde, pela dedicação, competência e orientação.
- Ao professor Ademir João Camargo, por todo auxílio e suporte importantes para a conclusão deste trabalho.
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa durante todo o período de realização desse mestrado.

## Resumo

De um ponto de vista teórico, cálculos *ab initio* têm sido utilizados como uma ferramenta eficiente para obter as relações das propriedades estruturais da molécula isolada. Mas em cristais orgânicos, há também a necessidade de levar em conta os efeitos das moléculas vizinhas para uma descrição apropriada das propriedades ópticas não-lineares no estado sólido. Assim, a concepção de materiais de propriedades ópticas não-lineares mais eficientes, requer modelos teóricos que representem com detalhes as propriedades estruturais e eletrônicas do ambiente cristalino. O momento de dipolo, a polarizabilidade linear e a segunda hiperpolarizabilidade da unidade assimétrica da (1e)-n'-[(e)-2-ciano-1-(dimetilamino)-2-nitrovinil]-n, n-dimetil-etanimidamida são investigados através de uma abordagem supramolecular em combinação com um esquema iterativo de interação eletrostática onde as moléculas envolvidas são representadas como cargas pontuais. A incorporação de cargas é representada por cargas atômicas parciais da Teoria de Perturbação de Møller-Plesset e da Teoria do Funcional de Densidade determinadas a partir de uma montagem eletrostática ChelpG. Usando o conjunto de funções de base  $6-311+G(d)$ , foi calculada a magnitude do momento de dipolo e a polarizabilidade, através da Teoria de Perturbação de Møller-Plesset. O cálculo da segunda hiperpolarizabilidade, utilizando o conjunto de funções base  $6-311+G(d)$ , foi feito através da Teoria do Funcional de Densidade com o funcional densidade *M06HF* para a enamina no sistema monoclinico e o funcional *B3LYP* para a enamina no sistema ortorrômbico. A rápida convergência é apresentada por todas propriedades elétricas, sugerindo que esta abordagem eletrostática pode representar um caminho viável para estimar as propriedades elétricas em cristais orgânicos.



## Abstract

From a theoretical point of view, ab initio calculations have been used as an efficient tool for the relations of the structural properties of the isolated molecule. But in organic crystals, there is also the need to take into account the effects of neighboring molecules for a proper description of the nonlinear optical properties in the solid state. Thus, the design of materials for non-linear optical properties more efficient, requires theoretical models representing in detail the structural and electronic properties of the crystalline environment. The dipole moment, the polarizability and second linear hyperpolarizability of the asymmetric unit of (1E)-N'-[(E)-2-cyano-1-(dimethylamino)-2-nitrovinyl]-N,N-dimethyl-ethanimidamide they are investigated through a supramolecular approach in combination with an iterative scheme where electrostatic interaction molecules involved are represented as point loads. The incorporation of fillers is represented by partial atomic charges of perturbation theory Møller-Plesset and Density Functional Theory determined from an electrostatic ChelpG assembly. Using basis functions set 6-311 + G (d), the magnitude of dipole moment and the polarizability is calculated by the perturbation theory Møller-Plesset. The calculation of the second hyperpolarizability using the basic set of functions 6-311 + G (d) was done by Density Functional Theory with the functional density *M06HF* of the enamine to the monoclinic system and enamine *B3LYP* functional for the orthorhombic system. The fast convergence is shown for all electrical, electrostatic suggesting that this approach may represent a viable way to estimate the electrical properties of organic crystals.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>iii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>iv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Referencial Teórico</b>	<b>5</b>
2.1 Métodos Teóricos em Química Molecular . . . . .	5
2.1.1 Aproximação Adiabática . . . . .	5
2.1.2 Aproximação de Bohr-Oppenheimer . . . . .	8
2.1.3 Aproximação de Hartree-Fock . . . . .	9
2.1.4 A Teoria de Perturbação de Segunda Ordem de Møller-Plesset . . . . .	15
2.1.5 A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) . . . . .	18
2.2 O Composto . . . . .	24
2.3 Sistemas cristalinos: Monoclínico e Ortorrômico . . . . .	26
2.4 Propriedades Elétricas: Momento de Dipolo, Polarizabilidade e Hiperpolarizabilidade . . . . .	27
<b>3 Metodologia</b>	<b>30</b>
<b>4 Resultados e Discussões</b>	<b>32</b>
4.1 Propriedades Elétricas . . . . .	32
4.1.1 Momento de Dipolo . . . . .	32
4.1.2 Polarizabilidade Linear . . . . .	37
4.1.3 Segunda Hiperpolarizabilidade . . . . .	42

5 Conclusão	46
Referências Bibliográficas	48
A Apêndice	52
B Apêndice	54

## Lista de Figuras

2.1	Enamina $C_9H_{15}N_5O_2$ . . . . .	25
2.2	Estrutura da $C_9H_{15}N_5O_2$ . . . . .	25
2.3	Cela unitária da $C_9H_{15}N_5O_2$ no sistema monoclinico . . . . .	26
2.4	Cela unitária da $C_9H_{15}N_5O_2$ no sistema ortorrômbico . . . . .	26
3.1	Unidade assimétrica no sistema monoclinico da $C_9H_{15}N_5O_2$ envolvida no campo de polarização devido a vizinhança . . . . .	31
3.2	Unidade assimétrica no sistema ortorrômbico da $C_9H_{15}N_5O_2$ envolvida no campo de polarização devido a vizinhança . . . . .	31
4.1	Gráfico da convergência do momento de dipolo em $MP2$ e $DFT$ em função do número de iterações da enamina no sistema monoclinico . . . . .	34
4.2	Gráfico da convergência do momento de dipolo em $MP2$ e $DFT$ em função do número de iterações da enamina no sistema ortorrômbico . . . . .	35
4.3	Gráfico da convergência da polarizabilidade linear em $MP2$ e $DFT$ em função do número de iterações para a enamina no sistema monoclinico . . . . .	39
4.4	Gráfico da convergência da polarizabilidade linear em $MP2$ e $DFT$ em função do número de iterações para a enamina no sistema ortorrômbico . . . . .	40
4.5	Gráfico da convergência da segunda hiperpolarizabilidade em $DFT$ em função do número de iterações para a enamina no sistema monoclinico . . . . .	43
4.6	Gráfico da convergência da segunda hiperpolarizabilidade em $DFT$ em função do número de iterações para a enamina no sistema ortorrômbico . . . . .	45

## Lista de Tabelas

4.1	<i>MP2/6-311+G(d)</i> resultados para as componentes do momento de dipolo (em $D$ ) em função do processo iterativo para a molécula no sistema monoclinico . . .	32
4.2	<i>M06HF/6-311+G(d)</i> resultados para as componentes do momento de dipolo (em $D$ ) em função do processo iterativo para a molécula no sistema monoclinico . . .	33
4.3	<i>MP2/6-311+G(d)</i> resultados para as componentes do momento de dipolo (em $D$ ) em função do processo iterativo para a molécula no sistema ortorrômbico . .	33
4.4	<i>B3LYP/6-311+G(d)</i> resultados para as componentes do momento de dipolo (em $D$ ) em função do processo iterativo para a molécula no sistema ortorrômbico . .	34
4.5	<i>MP2/6-311+G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a molécula no sistema monoclinico . . . . .	38
4.6	<i>M06HF/6-311+G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a molécula no sistema monoclinico . . . . .	38
4.7	<i>MP2/6-311+G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a molécula no sistema ortorrômbico . . . . .	39
4.8	<i>B3LYP/6-311+G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a molécula no sistema ortorrômbico . . . . .	40
4.9	<i>M06HF/6-311+G(d)</i> resultados para a 2ª hiperpolarizabilidade (em $10^{-36}esu$ ) em função do número de iterações para a enamina no sistema monoclinico . . .	43
4.10	<i>B3LYP/6-311+G(d)</i> resultados para a 2ª hiperpolarizabilidade (em $10^{-36}esu$ ) em função do número de iterações para a enamina no sistema ortorrômbico . . .	44
B.1	<i>B2PLYP/6-311+G(d)</i> resultados para as componentes do momento de dipolo (em $D$ ) em função do processo iterativo para a enamida no sistema monoclinico	54
B.2	<i>CAM-B3LYP/6-311+G(d)</i> resultados para as componentes do momento de dipolo (em $D$ ) em função do processo iterativo para a enamida no sistema monoclinico	55

B.3	<i>WB97/6-311+G(d)</i> resultados para as componentes do momento de dipolo (em $D$ ) em função do processo iterativo para a enamida no sistema monoclinico . . .	55
B.4	<i>B2PLYP/6-311+G(d)</i> resultados para as componentes do momento de dipolo (em $D$ ) em função do processo iterativo para a enamida no sistema ortorrômico	56
B.5	<i>CAM-B3LYP/6-311+G(d)</i> resultados para as componentes do momento de dipolo (em $D$ ) em função do processo iterativo para a enamida no sistema ortorrômico . . . . .	56
B.6	<i>WB97/6-311+G(d)</i> resultados para as componentes do momento de dipolo (em $D$ ) em função do processo iterativo para a enamida no sistema ortorrômico . .	56
B.7	<i>B2PLYP/6-311+G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema monoclinico . . .	57
B.8	<i>CAM-B3LYP/6-311+G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema monoclinico . . .	57
B.9	<i>WB97/6-311+G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema monoclinico . . . . .	58
B.10	<i>B2PLYP/6-311+G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema ortorrômico . . .	58
B.11	<i>CAM-B3LYP/6-311+G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema ortorrômico . . .	59
B.12	<i>WB97/6-311+G(d)</i> resultados para a polarizabilidade linear (em $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema ortorrômico . . . . .	59
B.13	<i>B2PLYP/6-311+G(d)</i> resultados para a 2ª hiperpolarizabilidade (em $10^{-36}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema monoclinico . . .	60
B.14	<i>CAM-B3LYP/6-311+G(d)</i> resultados para a 2ª hiperpolarizabilidade (em $10^{-36}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema monoclinico . . .	60
B.15	<i>WB97/6-311+G(d)</i> resultados para a 2ª hiperpolarizabilidade (em $10^{-36}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema monoclinico . . . . .	61
B.16	<i>B2PLYP/6-311+G(d)</i> resultados para a 2ª hiperpolarizabilidade (em $10^{-36}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema ortorrômico . . .	61

- 
- B.17 *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* resultados para a 2<sup>a</sup> hiperpolarizabilidade (em  $10^{-36}esu$ )  
em função do número de iterações para a enamida no sistema ortorrômbico . . . 62
- B.18 *WB97/6-311+G(d)* resultados para a 2<sup>a</sup> hiperpolarizabilidade (em  $10^{-36}esu$ ) em  
função do número de iterações para a enamida no sistema ortorrômbico . . . . 62

# 1 Introdução

A constante evolução tecnológica no ramo computacional possibilitou o desenvolvimento de uma nova área da ciência. Por volta de 1960, modelos teóricos de física molecular antes propostos no início do século XX, puderam ser aplicados computacionalmente. Porém, nesta época, os sistemas tratados eram compostos por pouquíssimos átomos e ainda assim o custo computacional era muito alto, fazendo com que os cálculos demorassem para serem concluídos. Portanto, outras alternativas foram desenvolvidas para sistemas moleculares maiores, como adotar uma abordagem mais simplificada da realidade, porém na última década que foi realmente possível tratar sistemas de muitos átomos [1].

A modelagem molecular surge, então, da necessidade de representar a estrutura da matéria no nível molecular, desenvolvendo uma nova área de pesquisa dentro da física e da química e consiste na aplicação de modelos teóricos para representar e manipular a estrutura de moléculas, no estudo de reações químicas e em estabelecer relações entre estruturas e propriedades [2].

Uma de suas aplicabilidades é o desenvolvimento de novos materiais, o que estimulou o desenvolvimento de uma área em estudo: a optoeletrônica. A optoeletrônica combina em seus dispositivos a eletrônica e óptica, ou seja, une os fótons com os elétrons tornando-os portadores de informação. Este avanço é impactante no domínio das comunicações à longa distância através das fibras ópticas. Nesse sentido, para a transmissão de informações, de maneira puramente eletrônica, existem alguns limites físicos fundamentais. Ao aumentar a frequência do sinal eletromagnético há a diminuição da propagação do sinal através do condutor elétrico. Já os sinais ópticos propagam-se em meios transparentes e meios não condutores e operam em comprimentos de onda no visível e infravermelho. Sendo assim, da mesma forma que é possível manipular corrente elétrica, o entendimento das propriedades ópticas dos materiais é de extrema importância, pois a partir delas obtêm-se as formas de manipulação da luz. As investigações sobre métodos e, principalmente, materiais tornaram-se importantes à aplicação da óptica moderna [3].

Processos ópticos não-lineares em sistemas orgânicos e polímeros têm atraído um



interesse considerável, porque seu entendimento tem levado não só promessa tecnológica convincente, mas também para novos fenômenos, novos conhecimentos teóricos e novos materiais e dispositivos. Esse processo progrediu em direção a aplicações tecnológicas, as principais questões concentraram-se em materiais de alto desempenho que cumprem fabricação de dispositivos que suportam condições extremas. Os novos desafios estão na descoberta de novos materiais de alto desempenho que exibem uma elevada estabilidade térmica, mecânica e química. Ao mesmo tempo, há uma crescente apreciação do baixo custo e processamento de materiais práticos associados com estes materiais, películas e fibras finas de polímeros, especialmente. Fibras ópticas poliméricas de alta qualidade óptica têm sido disponibilizadas comercialmente devido suas propriedades ópticas lineares e o uso generalizado de polímeros de grau óptico em lentes oftálmicas, discos compactos e discos de laser já estão bem estabelecidos [4].

Nesse sentido, cálculos *ab initio* são utilizados a fim de obter as propriedades estruturais da molécula. Porém, no caso de cristais orgânicos, deve-se levar em consideração os efeitos das moléculas circundantes com o intuito de uma melhor descrição das propriedades ópticas não-lineares (**ONL**) no estado sólido. Sendo assim, a descrição destas propriedades requer modelos teóricos que representem de forma detalhada as propriedades estruturais e eletrônicas do ambiente cristalino [5].

Ao interagir com um feixe de laser, um material responde de “forma não-linear” se submetido a uma campo elétrico muito intenso. As consequências disso são uma série de fenômenos, como a geração de frequências ópticas inicialmente ausentes o que permite a produção de luz de laser com comprimentos de onda inicialmente inatingíveis por meio de técnicas convencionais. Sendo assim, as aplicações da **ONL** vão desde a pesquisa básica à espectroscopia, telecomunicações e astronomia. Também tem-se, a geração do segundo harmônico que corresponde ao aparecimento de uma componente de frequência do feixe de laser, além disso tem grande potencial como ferramenta de caracterização de matérias devido a sua sensibilidade à simetria [6].

Moléculas com propriedades ópticas não-lineares são de grande importância para aplicações integradas à óptica e outras seções da ciência de materiais. Para a otimização de materiais orgânicos para dispositivos ópticos não-lineares é necessária a compreensão dos processos **ONL** em função das estruturas eletrônicas e geométricas moleculares, sendo determinada pelas suas propriedades físico-químicas e organização supramolecular no estado sólido [7].

A polarização não-linear ocorre quando há incidência de luz intensa no meio, modificando os campos ópticos de forma não-linear. Ao propagar a luz através de um material transparente, o campo eletromagnético oscilante exerce uma força sobre os elétrons do meio. Como há uma forte ligação dos elétrons ao núcleo, os elétrons das camadas mais externas apresentam uma resposta melhor ao estímulo do campo. 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 [8].

As polarizabilidades e hiperpolarizabilidades caracterizam o grau de distorção da nuvem eletrônica molecular devido à aplicação de um campo elétrico externo e são propriedades elétricas dinâmicas relacionadas, respectivamente, a fenômenos ópticos, como a refração e absorção, e a fenômenos ópticos não-lineares [3]. A determinação destas propriedades se faz necessária para uma compreensão mais aprofundada das forças de dispersão e indução intermoleculares de longo alcance. A realização de cálculos é motivada pela importância destas propriedades e a escassez de medidas experimentais [9].

Com o método supramolecular em um processo iterativo simula-se o efeito de polarização do meio sobre as propriedades elétricas da molécula. Sendo assim, os resultados das propriedades elétricas da unidade assimétrica do cristal são obtidas sub-rotundados por um domínio de polarização devido as demais moléculas circundantes tratadas como cargas pontuais. Esse procedimento é baseado nas interações intermoleculares dominantes serem de natureza eletrostática e leva em conta os efeitos eletrostáticos de longo alcance. Além disso, ao utilizar um modelo de dímero, pode-se investigar como a incorporação deste efeito de polarização do meio modifica o efeito das interações intermoleculares nas propriedades elétricas [10, 11, 12, 13, 14].

Este trabalho tem como objetivo o estudo das características de polarização ambiente, citando alguns modelos teóricos que utilizam o empacotamento de um cristal, os chamados de sistemas de interação eletrostáticas. A estrutura trabalhada foi a (1E)-N'-[(E)-2-Ciano-1-(Dimetilamino)-2-Nitrovinil]-N, N-Dimetil-Etanimidamida, tratada no decorrer do texto pela sua fórmula molecular  $C_9H_{15}N_5O_2$ , que é uma enamida que possui propriedades ópticas não-lineares. Este trabalho apresentará alguns métodos que foram aplicados para a obtenção de tais propriedades elétricas como: momento de dipolo, polarizabilidade linear e segunda hiperpolarizabilidade.

No início do capítulo 2, aborda-se os modelos teóricos utilizados para a realização

deste trabalho começando com a aproximação Adiabática, seguida pela aproximação de Born Oppenheimer. Posteriormente, o método de Hartree juntamente com Hatree-Fock. A teoria de perturbação de muitos corpos também é abordada neste capítulo com a teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (*MP2*). Logo após, a teoria do funcional de densidade (*DFT*) é introduzida com a as idéias de Kohn e Sham. Nesse capítulo, também é abordada a parte teórica dos temas deste trabalho. Sendo assim, as moléculas no sistema monoclinico e no sistema ortorrômbico são apresentadas com suas características estruturais e cristalográficas. Além disso, um breve resumo de sistemas cristalinos, em especial o monoclinico, é feito. Bem como, um detalhamento sobre momento de dipolo, polarizabilidade e segunda hiperpolarizabilidade.

O capítulo 3 trata da metodologia utilizada para a obtenção dos resultados deste trabalho. Já os resultados e discussão são abordados no capítulo 4, onde os métodos de *MP2* e *DFT* são aplicados às moléculas descritas no capítulo 2 com intuito de definir as propriedades elétricas das mesmas. Foram testados alguns funcionais de densidade nessa seção, e escolhidos os funcionais que demonstraram valores mais próximos dos obtidos em *MP2*. Com os resultados apresentados no capítulo 4, a conclusão desse trabalho fica explícita no capítulo 5, citando os melhores resultados e suas contribuições.

## 2 Referencial Teórico

### 2.1 Métodos Teóricos em Química Molecular

A mecânica quântica é uma das maiores realizações intelectuais do século XX, além de ser a base conceitual para um entedimento aprofundado da química. Seu impacto é observado pelas suas implicações em diversos ramos como espectroscopia, microscopia eletrônica, modelagem molecular, entre outras. Nos modelos moleculares, a mecânica quântica desempenha, em conjunto com a termodinâmica estatística, a junção de conceito e linguagem, o que permite a compreensão de propriedades moleculares em nível atômico molecular [15, 16]. Porém, não é apenas uma aproximação teórica que vai descrever ou solucionar todos problemas da química, ou seja, dentre os mais diversos modelos de cálculo na química teórica, é necessário entender a aplicabilidade e especificidade de cada um [17].

Sendo assim, esta seção trata dos métodos de química computacional utilizados neste trabalho.

#### 2.1.1 Aproximação Adiabática

Na aproximação adiabática considera-se que os núcleos têm massas muito maiores que aos elétrons e, com isso, movem-se muito mais lentamente se comparado ao movimento dos elétrons. Nesse sentido, pode-se dizer que os elétrons adaptam "instantaneamente" as posições nucleares, fazendo com que seja considerado que os núcleos estão em posições fixas em relação aos elétrons. Sendo assim, as coordenadas eletrônicas são parâmetros para a função de onda nuclear e as coordenadas nucleares para a função de onda eletrônica [18].

Partindo da equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t), \quad (2.1)$$

os vetores formam bases, que são livremente independentes e têm a dimensão do espaço de Hilbert, ou seja, infinita. Sendo assim, qualquer função do espaço de Hilbert pode ser expressa

como combinação linear de soluções:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \sum_i \chi_i(\vec{R}, t) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.2)$$

sendo  $\chi_i(\vec{R}, t)$  a função que descreve o movimento dos núcleos;  $\varphi_i(\vec{r}, \vec{R})$  a função quadrado integrável que descreve o movimento dos elétrons que depende parametricamente de  $\vec{R}$  (coordenadas nucleares), pois para cada nova configuração dos núcleos tem-se uma nova função de  $\vec{r}$  que são as coordenadas eletrônicas; e  $i$  é o conjunto de números quânticos eletrônicos. Substituindo a Eq.(2.2) na Eq.(2.1), tem-se:

$$\hat{H} \sum_i \chi_i(\vec{R}, t) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_i \chi_i(\vec{R}, t) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.3)$$

Agora, considerando que o hamiltoniano total  $\hat{H}$  é a soma da energia cinética nuclear  $\hat{T}_n$  com o hamiltoniano eletrônico  $\hat{H}_{el}$  em um espaço geral  $k$ .

$$[\hat{T}_n + \hat{H}_{el}] \sum_k \chi_k(\vec{R}, t) \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_k \chi_k(\vec{R}, t) \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.4)$$

sendo:

$$\hat{T}_n = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2, \quad (2.5)$$

em que  $M_{\alpha}$  é a massa nuclear.

Voltando na Eq.(2.4) e multiplicando à esquerda por  $\varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R})$ :

$$\varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) [\hat{T}_n + \hat{H}_{el}] \sum_{k'} \chi_{k'}(\vec{R}, t) \varphi_{k'}(\vec{r}, \vec{R}) = \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k'} \chi_{k'}(\vec{R}, t) \varphi_{k'}(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.6)$$

retirando as dependências das funções para facilitar a apresentação dos cálculos, tem-se:

$$\varphi_k^* \hat{T}_n \sum_{k'} \chi_{k'} \varphi_{k'} + \varphi_k^* \hat{H}_{el} \sum_{k'} \chi_{k'} \varphi_{k'} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k'} \chi_{k'} \varphi_k^* \varphi_{k'}. \quad (2.7)$$

Integrando a Eq.(2.7) sobre as coordenadas eletrônicas e considerando  $\sum_{k'} \chi_{k'} \varphi_{k'} = \zeta_{k'}$ , obtém-se, em notação de Dirac:

$$\langle \varphi_k | \hat{T}_n | \zeta_{k'} \rangle + \langle \varphi_k | \hat{H}_{el} | \zeta_{k'} \rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k'} \chi_{k'} \langle \varphi_k | \varphi_{k'} \rangle, \quad (2.8)$$

considerando que o termo  $\sum_{k'} \chi_{k'} \langle \varphi_k | \varphi_{k'} \rangle$  é ortonormal, ou seja,  $k = k'$ , chega-se:

$$\langle \varphi_k | \hat{T}_n | \zeta_{k'} \rangle + \langle \varphi_k | \hat{H}_{el} | \zeta_{k'} \rangle + \sum_{k \neq k'} \langle \varphi_k | \hat{H}_{el} | \varphi_{k'} \rangle \chi_{k'} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k, \quad (2.9)$$

como  $\langle \varphi_k | \hat{H}_{el} | \zeta_{k'} \rangle = E_k$ , onde  $E_k$  é a energia eletrônica para o estado  $k$  e representa os termos da diagonal principal. Já o termo  $\sum_{k \neq k'} \langle \varphi_k | \hat{H}_{el} | \varphi_{k'} \rangle \chi_{k'}$ , representa os termos fora da diagonal principal e se as funções  $\varphi_k$  forem reais, encontra-se:

$$\sum_{k \neq k'} \langle \varphi_k | \hat{H}_{el} | \varphi_{k'} \rangle \chi_{k'} = 0, \quad (2.10)$$

sendo assim,

$$\langle \varphi_k | \hat{T}_n | \zeta_{k'} \rangle + E_k \chi_k = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k, \quad (2.11)$$

agora, resolvendo o primeiro termo da Eq.(2.11), tem-se:

$$\langle \varphi_k | \hat{T}_n | \zeta_{k'} \rangle = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left( \sum_{k'} \langle \varphi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_{k'} \rangle \chi_{k'} + 2 \langle \varphi_k | \nabla_{\alpha} | \varphi_{k'} \rangle \nabla_{\alpha} \chi_{k'} + \langle \varphi_k | \varphi_{k'} \rangle \nabla_{\alpha}^2 \chi_{k'} \right), \quad (2.12)$$

sendo  $M_{\alpha}$  a massa do núcleo (os detalhes da Eq.(2.12) estão no Apêndice A na Eq.(A.1)), como:

$$\langle \varphi_k | \varphi_{k'} \rangle = \begin{cases} 1 & \text{se } k = k' \\ 0 & \text{se } k \neq k' \end{cases}, \quad (2.13)$$

tem-se:

$$\langle \varphi_k | \hat{T}_n | \zeta_{k'} \rangle = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[ \sum_{k'} \langle \varphi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_{k'} \rangle \chi_{k'} + 2 \langle \varphi_k | \nabla_{\alpha} | \varphi_{k'} \rangle \nabla_{\alpha} \chi_{k'} + \nabla_{\alpha}^2 \chi_{k'} \right], \quad (2.14)$$

agora voltando à Eq.(2.11) e substituindo na Eq.(2.14), tem-se:

$$- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \sum_{k'} \langle \varphi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_{k'} \rangle \chi_{k'} + 2 \langle \varphi_k | \nabla_{\alpha} | \varphi_{k'} \rangle \nabla_{\alpha} \chi_{k'} + \nabla_{\alpha}^2 \chi_{k'} + E_k \chi_k = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k, \quad (2.15)$$

separando os termos da diagonal principal:

$$\left(-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k\right) \chi_k - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \sum_{k'} \left(\langle \varphi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_{k'} \rangle + 2 \langle \varphi_k | \nabla_{\alpha} | \varphi_{k'} \rangle \nabla_{\alpha}\right) \chi_{k'} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k, \quad (2.16)$$

da Eq.(2.16), resolve-se o segundo termo:

$$A_{kk'} = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \sum_{k'} \left(\langle \varphi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_{k'} \rangle + 2 \langle \varphi_k | \nabla_{\alpha} | \varphi_{k'} \rangle \nabla_{\alpha}\right), \quad (2.17)$$

sabendo que o termo  $\langle \varphi_k | \nabla_{\alpha} | \varphi_{k'} \rangle = 0$ , pois é hermitiano, ou seja, igual ao seu adjunto, tem-se:

$$A_{kk'} = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \sum_{k'} \langle \varphi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_{k'} \rangle, \quad (2.18)$$

então substituindo a Eq.(2.16) na Eq.(2.18), encontra-se:

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k\right] \chi_k + A_{kk'} \chi_{k'} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k. \quad (2.19)$$

Essa equação mostra que o núcleo está se movimentando devido ao campo formado pelos elétrons. Na aproximação adiabática, o sistema evolui sem que haja mudança de estado quântico restando apenas os termos da diagonal principal, portanto:

$$A_{kk} = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \sum_{k'} \langle \varphi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_k \rangle, \quad (2.20)$$

sendo assim, sem mudança de estado quântico na Eq.(2.16), portanto:

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k + A_{kk}\right] \chi_k = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k. \quad (2.21)$$

### 2.1.2 Aproximação de Bohr-Oppenheimer

Na aproximação de Bohr-Oppenheimer [19], despreza-se também os elementos da diagonal principal e considera-se o núcleo estático, devido ao fato dos núcleos serem muito mais pesados que os elétrons e, conseqüentemente, muito mais lentos também. Sendo assim, o termo  $A_{kk}$  da Eq.(2.21) desaparece nessa aproximação. Desta forma, a equação fica da seguinte maneira:

$$\left[ -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k \right] \chi_k = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k, \quad (2.22)$$

desta forma, resolve-se a parte eletrônica para cada posição fixa dos núcleos, para então resolver o movimento nuclear.

### 2.1.3 Aproximação de Hartree-Fock

Por considerar os elétrons como partículas independentes, na aproximação de Bohr-Oppheimer não existe nenhum tipo de interação elétron-elétron, o que a torna muito simplista. Sendo assim, em 1927, o matemático e físico inglês Douglas Rayner Hartree propôs que os elétrons movem-se sob a ação de um potencial médio formado pelos núcleos e os demais elétrons, com isso, se faz necessário incluir um termo a mais no hamiltoniano para descrever a interação de um elétron  $i$  com o potencial médio gerado pelos demais [16, 17, 18, 19, 20]:

$$\hat{h}_i^H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{j \neq i} \int \frac{\chi_j^*(\vec{x}_j) \chi_j(\vec{x}_j)}{r_{ij}} d\vec{x}, \quad (2.23)$$

sendo que o terceiro termo é o potencial de Hartree ( $v^H$ ). O hamiltoniano total para os  $N$  elétrons do sistema, é:

$$\hat{H}^H = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^H. \quad (2.24)$$

Como o hamiltoniano é escrito como uma soma, então a função de onda total é o produto de funções de onda monoelétrônicas:

$$\Psi^H(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \chi_3(\vec{x}_3) \dots \chi_N(\vec{x}_N), \quad (2.25)$$

sendo assim, reescrevendo o hamiltoniano, na notação de Dirac, tem-se:

$$\hat{H}^H = \sum_{i=1}^N \left[ h_i + \sum_{j \neq i} \langle \chi_j(\vec{x}_j) | r_{ij}^{-1} | \chi_j(\vec{x}_j) \rangle \right], \quad (2.26)$$

onde  $h_i = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$ .

Segundo o princípio variacional, que é um princípio que desenvolve métodos a fim de encontrar funções que minimizem ou maximizem valores que dependam de tais funções,



utilizando o cálculo de variações, a energia do sistema é descrita como:

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi^H | \hat{H}^H | \Psi^H \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \chi_i(i) | h_i | \chi_i(i) \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \langle \chi_i(\vec{x}_i) \chi_j(\vec{x}_j) | r_{ij}^{-1} | \chi_i(\vec{x}_i) \chi_j(\vec{x}_j) \rangle, \end{aligned} \quad (2.27)$$

sendo que o fator  $\frac{1}{2}$  aparece para evitar a dupla soma no termo de Coulomb e a repulsão do elétron  $i$  com  $j$ , é a mesma do  $j$  com  $i$  (os detalhes da Eq.(2.27) estão no Apêndice A na Eq.(A.2)).

Construindo o funcional auxiliar da energia do sistema condicionando que os orbitais permaneçam ortonormais, ou seja,  $\langle \chi_i(x_i) | \chi_j(x_j) \rangle = \delta_{ij}$ , tem-se:

$$\begin{aligned} L(\chi) &= E(\chi) - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} (\langle \chi_i(i) | \chi_j(j) \rangle - \delta_{ij}) \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \chi_i(i) | h_i | \chi_i(i) \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \langle \chi_i(i) \chi_j(j) | r_{ij}^{-1} | \chi_i(i) \chi_j(j) \rangle - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} (\langle \chi_i(i) | \chi_j(j) \rangle - \delta_{ij}), \end{aligned} \quad (2.28)$$

sendo que as constantes  $\varepsilon_{ij}$  representam os multiplicadores de Lagrange.

Agora, minimizando o funcional auxiliar ( $\frac{\partial L(\chi)}{\partial x} = 0$ ), tem-se:

$$\begin{aligned} \partial L(\chi) &= \sum_{i=1}^N (\langle \partial \chi_i | h_i | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | h_i | \partial \chi_i \rangle) - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} (\langle \partial \chi_i | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | \partial \chi_j \rangle) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N (\langle \partial \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \partial \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \chi_j | \partial \chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \partial \chi_j \rangle), \end{aligned} \quad (2.29)$$

como os elétrons são indistinguíveis e o somatório é comutativo, sendo assim pode-se permutar os índices, logo tem-se: (os detalhes da Eq.(2.29) estão no Apêndice A na Eq.(A.3)).

$$\begin{aligned} \partial L(\chi) &= \sum_{i=1}^N \langle \partial \chi_i | \left( h | \chi_i \rangle + \sum_{j \neq i}^N \langle \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \sum_j \varepsilon_{ij} | \chi_j \rangle \right) \\ &\quad + \left( \sum_{i=1}^N \langle \partial \chi_i | h_i | \chi_i \rangle + \sum_{j \neq i}^N \langle \partial \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \sum_j \varepsilon_{ij} \langle \partial \chi_j | \chi_i \rangle \right)^*. \end{aligned} \quad (2.30)$$

fazendo ( $\partial L(\chi) = 0$ ), tem-se que:

$$h|\chi_i\rangle + \sum_{j \neq i}^N \langle \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \sum_j \varepsilon_{ij} |\chi_j\rangle = 0, \quad (2.31)$$

$$\left[ h + \sum_{j \neq i}^N \langle \chi_j | \chi_j \rangle \right] |\chi_i\rangle = \sum_j \varepsilon_{ij} |\chi_j\rangle, \quad (2.32)$$

sendo que  $\left[ h + \sum_{j \neq i}^N \langle \chi_j | \chi_j \rangle \right]$ , é o operador monoelétrônico de Hartree ( $\hat{M}$ ). Fazendo uma transformação unitária em  $\varepsilon$ , tem-se as equações monoelétrônicas de Hartree:

$$\hat{M}|\chi_i\rangle = \varepsilon_i |\chi_i\rangle, \quad (2.33)$$

e a energia monoelétrica de Hartree é descrita como:

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i | \hat{M} | \chi_i \rangle, \quad (2.34)$$

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \sum_{j \neq i}^N \langle \chi_i \chi_j | r_{ij}^{-1} | \chi_i \chi_j \rangle, \quad (2.35)$$

com isso o processo agora torna-se iterativo e deve ser resolvido autoconsistentemente, pois o hamiltoniano  $\hat{M}(i)$  depende de todos os outros orbitais  $\chi_{j \neq i}$  devido a presença do potencial de hartree  $v^H$ .

A equação da energia na formulação de Hartree é:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \langle \chi_i(i) \chi_j(j) | \chi_i(i) \chi_j(j) \rangle, \quad (2.36)$$

porém, no método de Hartree, o movimento eletrônico é descorrelacionado, ou seja, o movimento de um elétron independe dos outros e os elétrons não são indistinguíveis. Além disso, a função de onda de férmions é antiassimétrica, enquanto a função de onda de Hartree não, isso em relação a troca das coordenadas de duas partículas [16].

No método Hartree-Fock (*HF*), Fock traz a ideia de usar uma função de onda que seja antissimétrica, ou seja, que respeite o princípio da indistinguibilidade, onde ao permutar as coordenadas de duas partículas a função de onda deve mudar o sinal. Sendo assim, aproxima-se a função de onda total como um somatório de produto de funções de onda espaciais para um

elétron. Separando os hamiltonianos de operadores de um elétron e dois elétrons em um sistema com  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, tem-se:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right) + \sum_i^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.37)$$

sendo  $h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$ , tem-se:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_i^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} = H^I + H^{II}, \quad (2.38)$$

sendo assim, define-se o operador de um elétron  $H^I$  e o operador de dois elétrons  $H^{II}$ .

Para tanto, ao construir uma função de onda antiassimétrica utilizando um determinante de Slater e respeitando a condição de ortonormalidade, tem-se:

$$\langle \Psi_0 | H^{II} | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a,b} (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle), \quad (2.39)$$

com isso, utilizando a Eq. (2.38), a energia pode ser descrita como:

$$E = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle), \quad (2.40)$$

sendo que  $a$  e  $b$  são os spins orbitais  $\chi$ .

Caso os spins-orbitais forem conhecidos, pode-se calcular a energia utilizando a Eq.(2.40), porém, os spin-orbitais  $\chi$  não são conhecidos. Portanto, para contornar esse problema utiliza-se o teorema variacional que propõe que se a função de onda obedece as condições de contorno para uma função de onda aceitável, o valor esperado do operador hamiltoniano é o limite superior para a energia exata do estado fundamental, ou seja,

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle \geq E_{EXATA}. \quad (2.41)$$

Sendo assim, minimiza-se o funcional da energia usando como condição, que os orbitais permaneçam ortonormais afim de encontrar o conjunto de spin-orbitais que melhor descreve o sistema. Construindo o funcional auxiliar da energia do sistema  $L[\chi]$ , conforme a Eq.(2.28), condicionando que os orbitais permaneçam ortonormais, ou seja,  $\langle \chi_i(x_i) | \chi_j(x_j) \rangle = \delta_{ij}$  e minimizando o funcional encontrado  $\partial L[\chi] = 0$ , conforme a Eq.(2.29), tem-se:

$$\begin{aligned}
\partial L[\chi] &= \sum_{a=1}^N \langle \partial \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \partial \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \partial \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) - \sum_a \sum_b \varepsilon_{ab} \langle \partial \chi_a | \chi_b \rangle \\
&+ (\sum_{a=1}^N \langle \partial \chi_a | h | \chi_a \rangle - \sum_a \sum_b \varepsilon_{ab} \langle \partial \chi_a | \chi_b \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \partial \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \partial \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle))^* \\
&= 0
\end{aligned} \tag{2.42}$$

Definindo o operador de Coulomb  $\hat{J}_b$ , que representa o potencial médio em um ponto devido ao elétron no orbital  $\chi_b$ , e o operador de troca  $\hat{K}$ , que representa a troca dos elétrons entre os orbitais  $a$  e  $b$ , respectivamente, para os elétrons 1 e 2, tem-se:

$$\hat{J}_b(1)\chi_a(1) = \langle \chi_b(2) | r_{12}^{-1} | \chi_b(2) \rangle \chi_a(1), \tag{2.43}$$

$$\hat{K}_b(1)\chi_a(1) = \langle \chi_b(2) | r_{12}^{-1} | \chi_a(2) \rangle \chi_b(1). \tag{2.44}$$

Aplicando os operadores das Eqs.(2.43) e (2.44) na Eq.(2.42), tem-se:

$$\begin{aligned}
\partial L[\chi] &= \sum_a \langle \partial \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a,b} (\langle \partial \chi_a | \hat{J}(1) | \chi_a \rangle - \langle \partial \chi_a | \hat{K}(1) | \chi_a \rangle) - \sum_a \sum_b \varepsilon_{ab} \langle \partial \chi_a | \chi_b \rangle \\
&+ (\sum_a \langle \partial \chi_a | h | \chi_a \rangle - \sum_a \sum_b \varepsilon_{ab} \langle \partial \chi_a | \chi_b \rangle + \sum_{a,b} (\langle \partial \chi_a | \hat{J}(1) | \chi_a \rangle - \langle \partial \chi_a | \hat{K}(1) | \chi_a \rangle))^* \\
&= 0.
\end{aligned} \tag{2.45}$$

Resolvendo a Eq.(2.45), obtém-se:

$$\begin{aligned}
h|\chi_a\rangle + \sum_b \left( \hat{J}(1) - \hat{K}(1) \right) |\chi_a\rangle - \sum_b \varepsilon_{ab} |\chi_b\rangle &= 0 \\
\left\{ h(1) + \sum_b \left( \hat{J}(1) - \hat{K}(1) \right) \right\} |\chi_a\rangle &= \sum_b \varepsilon_{ab} |\chi_b\rangle.
\end{aligned} \tag{2.46}$$

sendo que o termo o segundo termo da Eq.(2.46) é o operador de Fock ( $\hat{F}$ ):

$$\hat{F}|\chi_a\rangle = \sum_b \varepsilon_{ab} |\chi_b\rangle. \tag{2.47}$$

O operador de Fock mostra que para cada spin-orbital, existe uma solução que depende de todos os outros spin-orbitais. Sendo assim, as equações são resolvidas de forma autoconsistente, através de soluções iterativas. Já o operador de Fock para um elétron pode ser visto como:

$$\hat{F}(1) = h(1) + \sum_b^N \left( \hat{J}(1) - \hat{K}(1) \right). \quad (2.48)$$

sendo que  $\hat{F}(1)$  é o operador de Fock para o elétron 1.

As equações (2.47) e (2.48) são as equações monoelétrônicas de Hartree-Fock. Pode-se perceber que as equações de Hartree-Fock são integro-diferenciais, ou seja, são equações funcionais envolvendo ambas, integrais e derivadas.

Para calcular a energia do orbital  $\chi_a$ , multiplica-se a equação de Hartree-Fock à esquerda pelo complexo conjugado de  $\chi_a$ :

$$\langle \chi_a | \hat{F} | \chi_a \rangle = \langle \chi_a | \varepsilon_a | \chi_a \rangle, \quad (2.49)$$

substituindo o operador de Fock da Eq.(2.48) na Eq.(2.49), tem-se:

$$\langle \chi_a | \hat{F}(1) | \chi_a \rangle = \langle \chi_a | \varepsilon_a | \chi_a \rangle,$$

isolando o termo da energia orbital  $\varepsilon_a$ :

$$\begin{aligned} \langle \chi_a | \hat{F}(1) | \chi_a \rangle &= \langle \chi_a | \varepsilon_a | \chi_a \rangle \\ \varepsilon_a &= \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_b^N (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle). \end{aligned} \quad (2.50)$$

Sendo assim, pode-se obter a energia total  $E$  em função da energia orbital, para tanto, soma-se todas as energias dos  $N$  orbitais:

$$\sum_a^N \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle = \sum_a^N \varepsilon_a - \sum_a^N \sum_b^N (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle), \quad (2.51)$$

substituindo a Eq.(2.51) na equação da energia Eq.(2.40), temos:

$$E = \sum_{a=1}^N \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle). \quad (2.52)$$

### 2.1.4 A Teoria de Perturbação de Segunda Ordem de Møller-Plesset

Em 1934, Møller e Plesset propuseram um tratamento perturbativo para átomos e moléculas onde a função de onda não perturbada é a função Hartree-Fock ficando conhecida como Teoria da Perturbação de Møller-Plesset (*MP*) [21]. Para incluir a correção de segunda ordem, utiliza-se o conceito de determinantes excitados que são construídos ao substituir um ou mais spin-orbitais ocupados por spin-orbitais desocupados, obtendo correções perturbativas na energia e na função de onda para um sistema de muitos elétrons. Os cálculos usando a teoria de perturbação não são variacionais, pois podem produzir energias inferiores a energia exata, porém, são de tamanho consistente [22, 23].

A equação de Schrödinger para o estado perturbado  $\psi_n$  é

$$\hat{H}\psi_n = (\hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V})\psi_n = E_n\psi_n, \quad (2.53)$$

sendo que  $\lambda$  é um parâmetro arbitrário real, onde pode-se obter resultados mais precisos na medida que esse parâmetro de expansão for muito pequeno;  $\hat{V}$  é uma perturbação para o Hamiltoniano não-perturbado  $\hat{H}^{(0)}$ ; e o subscrito  $n = 1, 2, 3, \dots$  denota diferentes estados discretos.

Expandindo  $\psi_n$  e  $E_n$  em séries de Taylor em potências de  $\lambda$ , o autovalor da equação torna-se

$$\left(\hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V}\right) \left(\sum_{i=0} \lambda^i \psi_n^{(i)}\right) = \left(\sum_{i=0} \lambda^i E_n^{(i)}\right) \left(\sum_{i=0} \lambda^i \psi_n^{(i)}\right), \quad (2.54)$$

escrevendo apenas os primeiros termos, tem-se:

$$\left(\hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V}\right) (\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)}) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)}) (\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)}), \quad (2.55)$$

a equação de ordem zero é simplesmente a equação de Schrödinger para um sistema não-perturbado, ou seja,

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}, \quad (2.56)$$

e os termos de primeira ordem são aqueles multiplicados por  $\lambda$ ,

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(1)} + \hat{V}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)}, \quad (2.57)$$

ao multiplicar a Eq.(2.57) por  $\psi_n^{(0)*}$  e integrar, o primeiro termo do lado esquerdo, cancela com o primeiro termo do lado direito, lembrando que  $\hat{H}^{(0)}$  é hermitiano. Isto conduz à mudança de energia de primeira ordem,

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle, \quad (2.58)$$

este é o valor esperado da hamiltoniana de perturbação, quando o sistema está no estado não-perturbado. A perturbação é aplicada, mas mantém-se o sistema no estado quântico  $|\psi_n^{(0)}\rangle$ , que é um estado quântico válido embora não seja um auto estado de energia. Além disso, a perturbação faz com que a energia média desse estado aumente em  $\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle$ . A verdadeira correção de energia é um pouco diferente, pois o autoestado perturbado não é o mesmo que  $|\psi_n^{(0)}\rangle$ . Outras correções são dadas pela correção de segunda e mais altas ordens para a energia.

Para obter a correção de primeira ordem para o autoestado de energia, volta-se à Eq.(2.57) e multiplica-se por  $\psi_m^{(0)*}$ , ( $m \neq n$ ) e integra-se, obtendo

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = - \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle, \quad (2.59)$$

expandindo  $|\psi_n^{(1)}\rangle$  como

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_m a_m |\psi_m^{(0)}\rangle, \quad (2.60)$$

e combinando a Eq.(2.60) com a Eq.(2.59), tem-se:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle, \quad (2.61)$$

a correção de primeira ordem na  $n$ -ésima autofunção de energia tem uma contribuição a partir de cada parte dos autoestados de energia  $m \neq n$ .

A correção de segunda ordem para a energia é

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (2.62)$$

Sendo assim, é possível perceber que cada termo é proporcional ao elemento-matriz  $\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle$ , que é a medida de quanto a perturbação mistura o autoestado  $n$  com o autoestado  $m$ . Além disso, é inversamente proporcional à diferença de energia entre os autoestados  $m$  e  $n$ , o que significa que a perturbação deforma o autoestado a uma maior extensão caso haja mais autoestados com energias próximas.

As correções da energia de  $MP$  são obtidas com a perturbação (correlação potencial):

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{F} - \langle \phi_0 | \hat{H} - \hat{F} | \phi_0 \rangle, \quad (2.63)$$

sendo  $\hat{H}$  o hamiltoniano eletrônico usual e o determinante de Slater,  $\phi_0$  é a autofunção do operador de Fock  $\hat{F}$ .

$$\hat{F}\phi_0 = 2 \left( \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i \right) \phi_0, \quad (2.64)$$

sendo que  $N$  é o número de elétrons da molécula e  $\epsilon_i$  é o orbital de energia que pertence ao orbital espacial duplamente ocupado. Deslocando o operador de Fock:

$$\hat{H}_0 = \hat{F} + \langle \phi_0 | \hat{H} - \hat{F} | \phi_0 \rangle. \quad (2.65)$$

A energia de primeira ordem em  $MP$  é zero, pois a menor ordem de correlação de energia  $MP$  aparece na correção de segunda ordem. Porém este resultado da Eq.(2.65) é o teorema de Møller-Plesset, onde o potencial de correlação não contribui na primeira ordem para a energia eletrônica exata.

Utilizando a teoria de segunda ordem, que leva em consideração apenas as correções de segunda ordem, que é o tratamento de mais baixa ordem da Teoria de Perturbação de Muitos Corpos, pois a correção de primeira ordem recupera a energia de  $HF$ :

$$E_{HF} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(0)} + V | \Psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}, \quad (2.66)$$



sendo que, a energia de  $HF$  é obtida pela soma da energia não-perturbada e a correção de primeira ordem.

Nesse contexto, a energia no nível  $MP2$  é dada por:

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_n^{(2)}, \quad (2.67)$$

sendo que a energia  $MP2$  de segunda ordem é a soma da energia de  $HF$  e a correção de segunda ordem.

### 2.1.5 A Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Walter Khon e Pierre Hohenberg [24] revolucionaram a química quântica, em 1964, com um artigo onde propuseram trabalhar, não com a função de onda, mas com a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , que mede a probabilidade de encontrar um elétron em uma coordenada ( $\vec{r}$ ), descrevendo, assim, a distribuição de carga da molécula, contudo, determinar a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  para um sistema real também era problemático. Sabendo disso, Khon e Lu Sham [25], em 1965, formularam uma solução ao construir um sistema "fictício" com elétrons não interagentes em um potencial de Khon-Sham, encontra-se a densidade eletrônica de Khon-Sham  $\rho^{KS}(\vec{r})$ , que é igual a densidade eletrônica real  $\rho(\vec{r})$  [26].

Para derivar as equações de Kohn-Sham, escreve-se a energia total como um funcional da densidade de probabilidade eletrônica,

$$E_v[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{n-e}[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.68)$$

Sendo que o subíndice  $v$  na energia é usado para lembrar que a densidade  $\rho(\vec{r})$  vem de uma função de onda representativa de um potencial externo aos elétrons  $v_{ext}$ . O primeiro termo  $T[\rho(\vec{r})]$  é o funcional da energia cinética; o segundo termo  $V_{n-e}[\rho(\vec{r})]$  é o funcional da energia de interação elétron-núcleo; e o último termo  $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$  é o funcional da energia de interação elétron-elétron, onde o funcional da energia de interação elétron-núcleo pode ser escrito como:

$$V_{n-e}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.69)$$

sendo que  $v_{ext}(\vec{r})$  representa o potencial devido aos núcleos. Sendo assim, o funcional da energia pode ser escrito como:

$$E_v[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.70)$$

Como  $T[\rho(\vec{r})]$  e  $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$  são funcionais que dependem somente dos elétrons, ou seja, não possuem nenhuma informação dos núcleos, denota-se esses funcionais por  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  em homenagem a Hohenberg e Kohn, sendo  $F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$ . Com isso, substitui-se essa notação na Eq.(2.70):

$$E_v[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.71)$$

Minimizando o funcional da energia  $E_v[\rho(\vec{r})]$  sujeito à restrição da N-representividade (densidade), a fim de encontrar o extremo da Eq.(2.71), tem-se:

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N, \quad (2.72)$$

ou seja, a integral da densidade sobre todo espaço é igual ao número de elétrons. Essa minimização da Eq.(2.71) sujeita à restrição da Eq.(2.72) pode ser feita utilizando os multiplicadores de Lagrange. Para tanto, é necessário um funcional adicional  $G[\rho(\vec{r})]$ , tal que

$$G[\rho(\vec{r})] = E_v[\rho(\vec{r})] - \mu \left( \int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N \right). \quad (2.73)$$

O extremo de  $G[\rho(\vec{r})]$  é encontrado quando iguala-se a zero a variação de  $G[\rho(\vec{r})]$ , ou seja,

$$\partial G[\rho(\vec{r})] = \partial \left\{ E_v[\rho(\vec{r})] - \mu \left( \int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N \right) \right\} = 0. \quad (2.74)$$

A variação  $\partial G[\rho(\vec{r})] = 0$  é equivalente a derivar  $G[\rho(\vec{r})]$  em relação a  $\rho(\vec{r})$  e igualar a zero. Fazendo isso, encontra-se o parâmetro  $\mu$  que é chamado de potencial químico:

$$\mu = \frac{\partial E_v[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}, \quad (2.75)$$

este parâmetro está relacionado com a derivada do funcional da energia  $E_v[\rho(\vec{r})]$  com a densidade de probabilidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . Substituindo a Eq.(2.71) na Eq.(2.75), tem-se:

$$\mu = \frac{\partial}{\partial \rho(\vec{r})} \left( \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \right) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}. \quad (2.76)$$

A idéia de Kohn e Sham foi admitir um sistema fictício de núcleos e elétrons, com uma determinada configuração (os núcleos têm posições diferentes da real), de tal modo que fosse construído um hamiltoniano aproximado de um elétron movendo-se em um potencial médio fictício formado pelos elétrons e resolve a equação de Schrödinger monoelétrica resultante. Com isso, usando as funções de onda monoelétricas obtém-se a função de onda total aproximada de todos elétrons. Sendo assim, a densidade eletrônica de Kohn-Sham  $\rho^{KS}(\vec{r})$  é igual, por quadratura, à densidade eletrônica real  $\rho(\vec{r})$  [26].

O hamiltoniano exato, em unidades atômicas, de um sistema com elétrons interagentes é dado por

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^{N_\alpha} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.77)$$

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^{N_\alpha} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.78)$$

Porém, o último termo não permite escrever o hamiltoniano como uma soma de termos, onde cada termo depende apenas de  $\vec{r}_i$  e  $\vec{r}_j$ . Sendo assim não há como resolver por separação de variáveis, ou seja, não resolve a equação de Schrödinger analiticamente. Portanto, considera-se um sistema não interagente e para isso, substitui-se o último termo do hamiltoniano pelo operador monoelétrico  $\hat{V}_{av}(\vec{r}_i)$  que descreve o efeito médio das interações,

$$\hat{H}_{eff} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \hat{V}_{av}(\vec{r}_i), \quad (2.79)$$

sendo que  $\hat{H}_{eff}$  é o hamiltoniano efetivo e  $\hat{V}_{av}(\vec{r}_i)$  é o potencial eletrônico médio. O hamiltoniano da Eq.(2.79) é uma soma de parcelas, ou seja,

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{eff} &= \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \left\{ \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{av}(\vec{r}_i) \right\} \\
&= \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{eff}(\vec{r}_i) \\
&= \sum_{i=1}^N \hat{h}(\vec{r}_i), \tag{2.80}
\end{aligned}$$

sendo  $\hat{h}(\vec{r}_i)$  é o hamiltoniano monoelétrônico, dado por:

$$\hat{h}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i). \tag{2.81}$$

O hamiltoniano monoelétrônico não leva em consideração a interação elétron-elétron, mas sim a nuvem eletrônica. Sendo assim, como o hamiltoniano do sistema é escrito como uma soma de parcelas, e cada parcela é um hamiltoniano monoelétrônico, então a equação diferencial parcial resultante pode ser resolvida por separação de variáveis, ou seja, a equação de Schrödinger pode ser resolvida para cada hamiltoniano eletrônico separadamente,

$$\hat{h}(\vec{r}_i)\varphi(\vec{r}_i) = \varepsilon_a\varphi_a(\vec{r}_i),$$

sendo que  $\varphi(\vec{r}_i)$  é o orbital molecular e  $\varepsilon_a$  a energia do respectivo orbital molecular.

Kohn-Sham supuseram que a energia cinética calculada de acordo com o formalismo do elétron independente, constitui a maior parte da energia cinética do sistema interagente. Desta forma, voltando na equação da energia do funcional de Hohenberg-Kohn, eles propuseram:

$$\begin{aligned}
F_{HK}[\rho(\vec{r})] &= T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \\
&= T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + T_s[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})] \\
&= T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]). \tag{2.82}
\end{aligned}$$

Sendo que,  $T_s[\rho(\vec{r})]$  é a energia cinética do sistema não interagente;  $J[\rho(\vec{r})]$  é a energia clássica de interação elétron-elétron, energia de Coulomb;  $(T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})])$  é a energia de correlação eletrônica, supostamente pequena para Kohn-Sham;  $(V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})])$  é a energia de interação elétron-elétron não clássica, a energia de troca. A soma  $(T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) +$

$(V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})])$  é denotada por energia de exchange  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  e chamada de energia de troca e correlação. Substituindo essa denotação na Eq.(2.82), tem-se:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.83)$$

Substituindo a Eq.(2.83) na Eq.(2.76) obtem-se, para a equação de Euler-Lagrange:

$$\mu = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial T_s[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial J[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}. \quad (2.84)$$

Lembrando que a energia de interação elétron-elétron clássica é dada por:

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (2.85)$$

Ao derivar este funcional, obtem-se o potencial de Coulomb:

$$\frac{\partial J[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (2.86)$$

Substituindo a Eq.(2.86) na Eq.(2.84) e considerando  $\frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = v_{xc}(\vec{r})$ , tem-se:

$$\mu = \frac{\partial T_s[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}), \quad (2.87)$$

$$\mu = \frac{\partial T_s[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + v_{eff}(\vec{r}), \quad (2.88)$$

sendo  $v_{eff}(\vec{r})$  o potencial efetivo, dado por:

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}). \quad (2.89)$$

Agora, substituindo  $V_{eff}(\vec{r}_i)$  da Eq.(2.81) por  $v_{eff}(\vec{r})$  da Eq.(2.89),

$$\hat{h}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(\vec{r}_i), \quad (2.90)$$

obtem-se as equações monoelétrônicas de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(\vec{r}_i) \right] \varphi(\vec{r}_i) = \varepsilon_a \varphi_a(\vec{r}_i). \quad (2.91)$$

O potencial efetivo  $v_{eff}(\vec{r}_i)$  depende da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e este último depende dos orbitais moleculares  $\varphi_i(\vec{r}_i)$ . Obtendo-se o conjunto de orbitais moleculares  $\varphi_i(\vec{r}_i)$ , a densidade eletrônica pode ser descrita como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r}_i)|^2. \quad (2.92)$$

Sendo assim, a energia total do sistema é obtida como:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.93)$$

Reescrevendo a energia cinética  $T_s[\rho(\vec{r})]$  em função dos orbitais moleculares  $\varphi_i(\vec{r}_i)$ , pois refere-se a energia cinética de um sistema não interagente e substituindo a energia de interação de Coulomb, tem-se:

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= \sum_i^N \int \varphi_i^*(\vec{r}) \left( \frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \\ &+ \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \end{aligned} \quad (2.94)$$

Nesta Eq.(2.94), todos os termos podem ser calculados, exceto o termo de troca e correlação  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , que não possui uma expressão matemática definida.

Escrevendo a energia da Eq.(2.94) em termos das energias dos orbitais de Kohn-Sham, ou seja, escrevendo a energia de Coulomb como sendo,

$$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r}, \quad (2.95)$$

e somando e subtraindo o seguinte termo,

$$\int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.96)$$

tem-se (os detalhes da Eq.(2.97) estão no Apêndice A na Eq.(A.4)):

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} - \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.97)$$

sendo que

$$\varepsilon_i = \int \varphi_i^*(\vec{r}_i) \left( \frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}(\vec{r}_i) \right) \varphi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}, \quad (2.98)$$

e

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}). \quad (2.99)$$

Sendo assim, a equação de Schrödinger com a função de onda de Kohn-Sham é escrita como sendo:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \varphi_i^{KS}(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i^{KS}(\vec{r}_i). \quad (2.100)$$

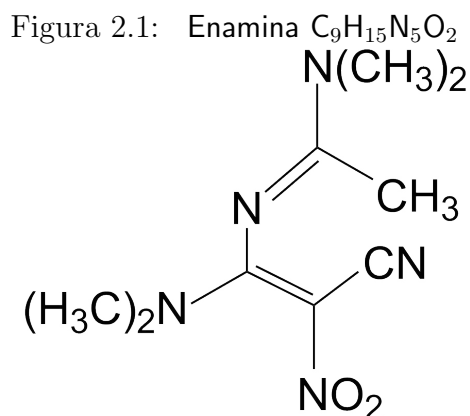
As equações de Kohn-Sham, assim como as equações de Hartree-Fock, geram equações de um elétron que descrevem sistemas de muitos elétrons. Porém, as equações Kohn-Sham são exatas, pois incluem os efeitos da correlação eletrônica (troca e correlação) e suas soluções equivalem, de maneira explícita, à resolução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

O erro em *DFT* está na natureza aproximada da energia de troca e de correlação. Portanto, muitos esquemas têm sido desenvolvidos a fim de obter formas aproximadas do funcional para esta energia e, atualmente, ainda há esforços na busca por funcionais cada vez mais precisos para aplicação em áreas específicas [27].

## 2.2 O Composto

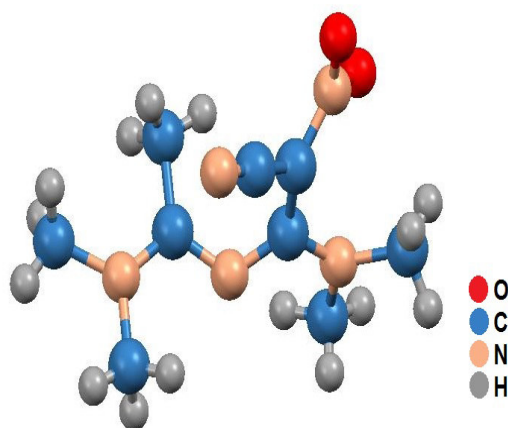
O composto  $C_9H_{15}N_5O_2$  pertence à classe das enaminas, que são compostos orgânicos cujo átomo de nitrogênio se difere de uma amina terciária devido a dupla ligação feita pelo seu carbono ligante, Figura 2.1, é formada pela reação de aldeídos ou cetonas com aminas secundárias. Estes compostos são promissores como reagentes de partida na síntese de heterociclos substituídos. A reatividade química destes compostos depende, em grande parte, das características isoméricas e conformacionais das moléculas de interesse [28, 29].

O composto foi sintetizado e isolado em duas modificações cristalinas: ortorrômbica e monoclinica. A estrutura no sistema monoclinico, determinada por Taffenko *et al* [29] usando



a técnica de difração monocristalina de raios X e a estrutura ortorrômbica foi determinada pelo método de difração de raios X de pó. A Figura 2.2 mostra a estrutura da  $C_9H_{15}N_5O_2$ . Em

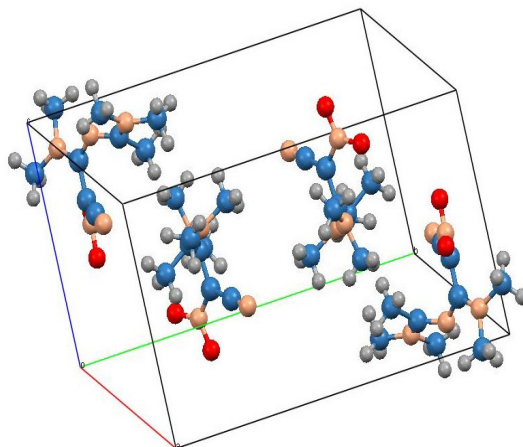
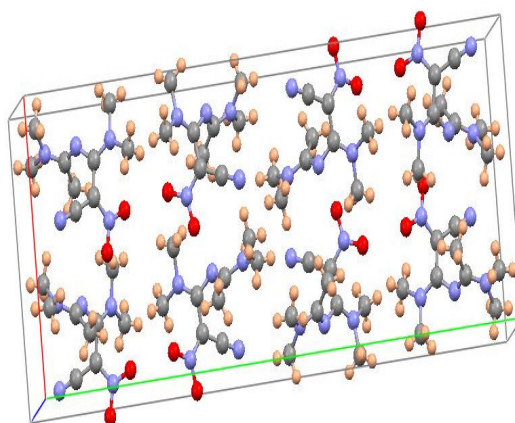
Figura 2.2: Estrutura da  $C_9H_{15}N_5O_2$



todos os cálculos foi utilizada a geometria experimental da unidade assimétrica de  $C_9H_{15}N_5O_2$  sintetizada por Taffenko *et al* [29]. A unidade assimétrica (Z) é dada pela porção independente da estrutura que representa uma fração da rede, esta porção pode ser meia molécula ou um arranjo de moléculas que se diferem pela sua orientação ou conformação e está relacionada com as simetrias pontual e translacional, sendo quantificada a partir do grupo espacial especificado. Já a cela unitária é o menor agrupamento de átomos que se repete indefinidamente formando o cristal. A cela unitária no sistema monoclinico da  $C_9H_{15}N_5O_2$  representada na Figura 2.3, apresenta 4 unidades assimétricas. No sistema ortorrômbico, apresenta 8 unidades assimétricas, representada na Figura 2.4.

No estado sólido,  $C_9H_{15}N_5O_2$  cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$ , sendo assim, centrossimétrica e os parâmetros de cela unitária são  $a = 8,844 \text{ \AA}$ ,  $b = 16,436 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,926 \text{ \AA}$ ,  $\beta' = 114,8^\circ$  que é o ângulo interaxial. Já no sistema ortorrômbico, o grupo



Figura 2.3: Cella unitária da  $C_9H_{15}N_5O_2$  no sistema monoclínicoFigura 2.4: Cella unitária da  $C_9H_{15}N_5O_2$  no sistema ortorrômico

espacial  $Pbca$ , também centrossimétrica, e os parâmetros de célula unitária são  $a = 11,627 \text{ \AA}$ ,  $b = 30,77 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,642 \text{ \AA}$ .

## 2.3 Sistemas cristalinos: Monoclínico e Ortorrômico

Os sistemas cristalinos são definidos por três eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$  e pelos ângulos interaxiais  $\alpha'$ ,  $\beta'$  e  $\gamma'$  e seus complementos  $\lambda$ ,  $\mu$  e  $\nu$ . Os eixos cristalográficos são direções que passam pelo centro do cristal e, além disso, são eixos de referência para orientação e notações dos elementos de simetria do cristal. São 32 grupos pontuais divididos em sete sistemas cristalinos, baseados nesta relação entre os eixos e os ângulos triaxiais. São os sistemas cristalinos: Triclínico, Monoclínico, Ortorrômico, Tetragonal, Cúbico, Hexagonal e Trigonal [30].

O sistema Monoclínico que tem como característica apenas uma direção de simetria,

um eixo de ordem 2 ou a normal ao plano e as outras duas direções escolhidas coincidindo com direções de arestas. Caso a direção de simetria for a direção do eixo  $c$ , os ângulos trixiais são  $\alpha' = \beta' = 90^\circ, \gamma' \neq 90^\circ$ . Agora, se a direção de simetria for a direção do eixo  $b$ , tem-se  $\alpha' = \gamma' = 90^\circ, \beta' \neq 90^\circ$ . Já o sistema ortorrômbico apresenta três eixos ortogonais de ordem 2 como simetria gerando  $a \neq b \neq c$ , e ângulos trixiais  $\alpha' = \beta' = \gamma' = 90^\circ$ .

Nesta seção o  $\alpha', \beta'$  e  $\gamma'$  representam os ângulos trixiais que são parâmetros da cela unitária e são assim representados na cristalografia. A próxima seção apresenta também  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$ , porém como as propriedades eléctricas polarizabilidade, primeira hiperpolarizabilidade e segunda hiperpolarizabilidade, respectivamente. E serão assim tratados no decorrer do trabalho.

## 2.4 Propriedades Eléctricas: Momento de Dipolo, Polarizabilidade e Hiperpolarizabilidade

Ao interagir com um feixe de laser, um material responde de “forma não-linear” se submetido a uma campo eléctrico muito intenso. As conseqüências disso são uma série de fenômenos, como a geração de frequências ópticas inicialmente ausentes o que permite a produção de luz de laser com comprimentos de onda inicialmente inatingíveis por meio de técnicas convencionais. Sendo assim, as aplicações da óptica não-linear (*ONL*) vão desde a pesquisa básica à espectroscopia, telecomunicações e astronomia. Também tem-se, a geração do segundo harmônico que corresponde ao aparecimento de uma componente de frequência do feixe de laser, além disso tem grande potencial como ferramenta de caracterização de matérias devido a sua sensibilidade à simetria [6]. O momento de dipolo ( $\mu$ ), devido aos dipolos permanentes da molécula, é independente do campo eléctrico aplicado [31, 32] e esses valores podem ser calculados como:

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}. \quad (2.101)$$

As (hiper)polarizabilidades do dipolo eléctrico descrevem a resposta de um sistema molecular devido a um campo eléctrico externo. As polarizabilidades (ou polarizabilidades lineares) são usadas para expressar a capacidade da densidade eletrônica de distorcer, uma unidade molecular ou cluster, sob a influência de campos externos fracos, tais como, o campo

gerado por uma carga em pequena distância. Grandes polarizabilidades implicam em moléculas facilmente polarizadas, enquanto que, as pequenas polarizabilidades correspondem a moléculas em que a densidade eletrônica é consideravelmente insensível às perturbações do campo elétrico [33]. A polarizabilidade média pode ser calculada como:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})}{3}. \quad (2.102)$$

As hiperpolarizabilidades (ou polarizabilidades não-lineares) descrevem a mesma resposta dos raios laser. Grandes hiperpolarizabilidades envolvem moléculas que podem interagir com campos elétricos intensos de forma "não-linear" e materiais correspondentes são conhecidos como materiais ópticos não-lineares [33]. Os processos lineares mais significativos estão relacionados à susceptibilidade de segunda ordem, ou primeira hiperpolarizabilidade, e são responsáveis, por exemplo, pela geração de segundo harmônico que consiste no dobramento de frequência de uma luz laser após passar por um material não-linear. Esse tipo de não-linearidade ocorre somente em materiais com arranjo não centrossimétrico. Os materiais com centro de simetria ou centrossimétricos apresentam a não linearidade de terceira ordem ou segunda hiperpolarizabilidade, sendo a mais importante, pois é responsável pela mudança do índice de refração do meio com a intensidade da luz incidente [8]. A primeira hiperpolarizabilidade é dada por:

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.103)$$

sendo que,

$$\beta_i = \frac{1}{3} \sum_j (\beta_{ijj} + \beta_{iji} + \beta_{jji}).$$

E a segunda hiperpolarizabilidade pode ser calculada como:

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{15} \sum_{ij=x,y,z} (2\gamma_{iijj} + \gamma_{ijji}), \quad (2.104)$$

usando a simetria de Kleimann, a expressão de  $\langle \gamma \rangle$  no estado estático é reduzida,

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})]. \quad (2.105)$$

A determinação destas propriedades se faz necessária para uma compreensão mais aprofundada das forças de dispersão e indução intermoleculares de longo alcance. A realização de cálculos é motivada pela importância destas propriedades e a escassez de medidas experimentais [9].

Sendo assim, foram trabalhadas as seguintes propriedades elétricas: momento de dipolo, polarizabilidade e segunda hiperpolarizabilidade. Por se tratar de uma molécula centrossimétrica, a  $C_9H_{15}N_5O_2$  não apresenta a primeira hiperpolarizabilidade. Portanto, nesse caso, os resultados mais significativos, além do momento de dipolo, serão os da segunda hiperpolarizabilidade.

### 3 Metodologia

Para a determinação deste método utilizou-se a geometria experimental da unidade assimétrica da enamida. Os efeitos de empacotamento da enamida foram modelados considerando as unidades nucleares mais próximas, 499 moléculas no sistema monoclinico, sendo que cada cela unitária contém quatro unidades assimétricas, e 999 moléculas no sistema ortorrômbico, com cada cela unitária contendo oito unidades assimétricas, tratadas como cargas pontuais em uma configuração de  $5 \times 5 \times 5$ . Esse empacotamento é representado nas Figuras 3.1 e 3.2 para a enamina no sistema monoclinico e ortorrômbico, respectivamente, sendo que a unidade assimétrica é envolvida no campo de polarização das moléculas circundantes tratadas como cargas pontuais. Foi utilizada esta configuração, pois é a menor na qual se obtém a convergência das propriedades trabalhadas. Para os cálculos, a unidade assimétrica da enamina foi incorporada na distribuição de cargas pontuais das moléculas circundantes. A incorporação de cargas é representada por cargas atômicas parciais da aproximação *MP2* e *DFT* com o conjunto de funções base  $6-311+G(d)$  determinadas a partir de uma montagem eletrostática ChelpG. Estas cargas foram colocadas nas posições nucleares correspondentes das unidades assimétricas circundantes a unidade central, processo iterativo com cargas atômicas obtidas a partir do cálculo da molécula isolada da enamina. Outro cálculo foi realizado na presença da incorporação eletrostática para a obtenção dos novos valores das cargas atômicas. Repetiu-se este procedimento até que a convergência do momento de dipolo no cristal fosse obtida. Durante esse processo iterativo também calculou-se as polarizabilidades lineares e não-lineares estáticas no nível *MP2* e *DFT*, usando o conjunto de funções base  $6-311+G(d)$ . Utilizou esse conjunto de funções base devido ao menor custo computacional. Todos os cálculos foram realizados utilizando o cluster do Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis (QTEA), da Unidade de Ciências Exatas e Tecnológicas - Henrique Santillo da Universidade Estadual de Goiás, e determinados a partir da utilização do programa computacional Gaussian09.

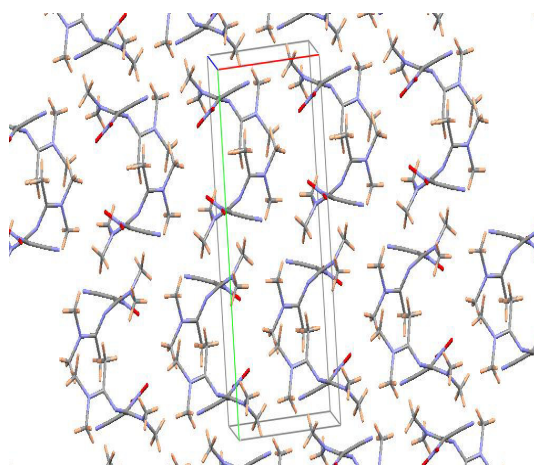


Figura 3.1: Unidade assimétrica no sistema monoclínico da  $C_9H_{15}N_5O_2$  envolvida no campo de polarização devido a vizinhança

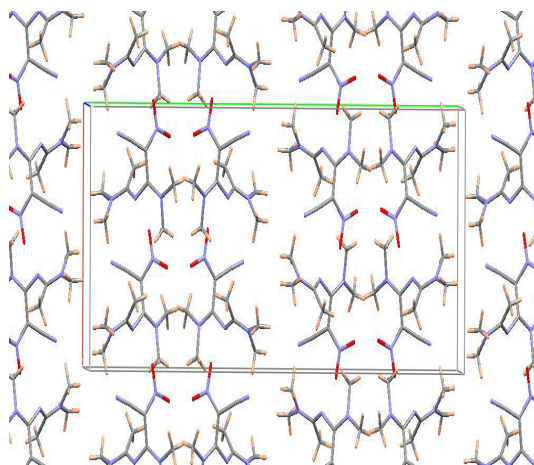


Figura 3.2: Unidade assimétrica no sistema ortorrômbico da  $C_9H_{15}N_5O_2$  envolvida no campo de polarização devido a vizinhança

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Propriedades Elétricas

#### 4.1.1 Momento de Dipolo

A aplicabilidade da abordagem supramolecular e da interação eletrostática baseia-se na rápida convergência do momento dipolo do cristal ao longo do processo iterativo de polarização eletrônica. Esse processo tem início com as cargas atômicas da molécula isolada.

Usando o conjunto de funções de base  $6-311+G(d)$ , foram calculadas as componentes do momento dipolo e a polarizabilidade utilizando a aproximação  $MP2$  e  $DFT$ . Para os cálculos em  $DFT$ , foram usados os funcionais densidade  $B2PLYP$ ,  $B3LYP$ ,  $CAM-B3LYP$ ,  $M06HF$  e  $WB97$ .

Os resultados das aproximações  $MP2$  e  $DFT$  com a função base  $6-311+G(d)$  para as componentes e para a magnitude do momento dipolo obtidas para a enamina no sistema monoclinico (enamina-**M**) isolada e na presença de cargas incorporadas, podem ser observados nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente.

Tabela 4.1:  $MP2/6-311+G(d)$  resultados para as componentes do momento de dipolo (em D) em função do processo iterativo para a molécula no sistema monoclinico

	0	1	2	3	4	5
$\mu_x$	-1,40	-1,59	-1,58	-1,57	-1,56	-1,56
$\mu_y$	1,98	2,20	2,22	2,24	2,23	2,24
$\mu_z$	10,65	13,01	13,63	13,80	13,85	13,86
$\bar{\mu}$	10,92	13,29	13,90	14,07	14,11	14,12

O resultado do momento de dipolo converge em 10,92D para a enamina-**M** isolada e em 14,1D para a enamina-**M** incorporada, revelando que os efeitos da polarização contribuem para um aumento de 22,5% em comparação com o resultado da enamina-**M** isolada.

Tabela 4.2: *M06HF/6-311+G(d)* resultados para as componentes do momento de dipolo (em D) em função do processo iterativo para a molécula no sistema monoclinico

	0	1	2	3	4	5
$\mu_x$	-7,29	-8,78	-9,10	-9,18	-9,20	-9,20
$\mu_y$	8,36	10,08	10,44	10,52	10,55	10,55
$\mu_z$	1,58	1,72	1,73	1,73	1,73	1,73
$\bar{\mu}$	11,21	13,48	13,96	14,07	14,10	14,11

As componentes e a magnitude do momento dipolo obtidas para a enamina no sistema ortorrômbico (enamina-**O**) isolada e na presença de cargas incorporadas, utilizando as aproximações *MP2* e *DFT* com a base *6-311+G(d)*, podem ser observadas nas Tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente.

Tabela 4.3: *MP2/6-311+G(d)* resultados para as componentes do momento de dipolo (em D) em função do processo iterativo para a molécula no sistema ortorrômbico

	0	1	2	3	4	5
$\mu_x$	10,47	12,91	13,62	13,79	13,87	13,87
$\mu_y$	-1,44	-1,03	-1,43	-1,08	-1,39	-1,11
$\mu_z$	-4,37	-5,27	-5,38	-5,48	-5,51	-5,5
$\bar{\mu}$	11,44	14,0	14,71	14,9	15,0	15,0

O resultado do momento de dipolo converge em 11,44D para a enamina-**O** isolada e em 15,0D para a enamina-**O** incorporada, revelando que os efeitos da polarização contribuem para um aumento de 23,7% em comparação com o resultado da enamida isolada.

Os cálculos do momento de dipolo da enamina-**M** e da enamina-**O** foram realizados no nível *DFT* utilizando os funcionais *M06HF*, *B2PLYP*, *B3LYP*, *CAM-B3LYP* e *WB97*, com o conjunto de funções base *6-311+G(d)*. Os resultados obtidos para a enamina-**M** podem ser vistos na Tabela 4.1 para o funcional *M06HF* e para a enamina-**O** os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 4.4 para o funcional *B3LYP*. No Apêndice B, encontram-se os resultados obtidos para o momento de dipolo com os funcionais *B2PLYP*, *CAM-B3LYP* e *WB97*, sendo que

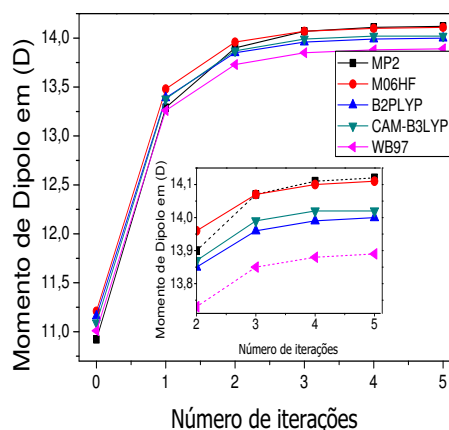


Tabela 4.4: *B3LYP/6-311+G(d)* resultados para as componentes do momento de dipolo (em D) em função do processo iterativo para a molécula no sistema ortorrômbico

	0	1	2	3	4	5
$\mu_x$	10,49	12,91	13,62	13,76	13,85	13,83
$\mu_y$	-1,45	-0,55	-1,35	-0,65	-1,25	-0,73
$\mu_z$	-4,40	-5,32	-5,60	-5,56	-5,63	-5,57
$\bar{\mu}$	11,47	13,98	14,79	14,86	15,0	15,0

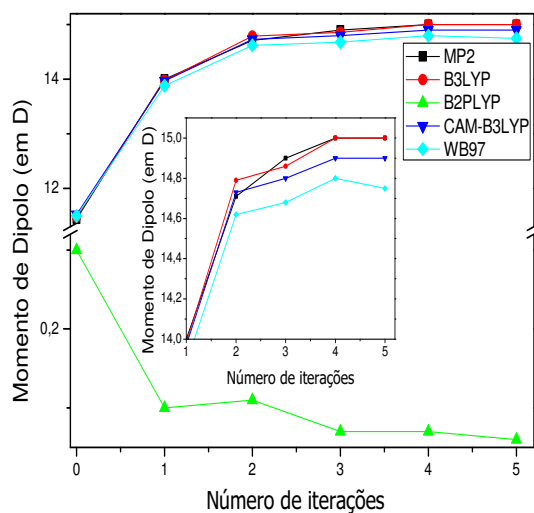
nas Tabelas de B.1 à B.3 apresentam-se os resultados obtidos para a enamina-**M** e as Tabelas de B.4 à B.6 os resultados da enamina-**O**. Em *DFT* pode-se notar uma rápida convergência em relação ao momento de dipolo para todos os funcionais utilizados. Os resultados mostrados nas Tabelas levam em conta cinco iterações, pois a convergência já é obtida neste passo para todos funcionais. A Figura 4.1 e a Figura 4.2 mostram a convergência do momento de dipolo em *MP2* e no nível *DFT* com os funcionais em função do número de iterações para a enamina-**M** e para a enamina-**O**, respectivamente.

Figura 4.1: Gráfico da convergência do momento de dipolo em *MP2* e *DFT* em função do número de iterações da enamina no sistema monoclinico



Analisando cada funcional, considerando a enamina-**M** isolada e incorporada, verifica-se um crescimento percentual a partir dos diferentes resultados do momento de dipolo. Sendo assim, no funcional *M06HF*, os resultados do momento de dipolo convergem em 11,21D para a

Figura 4.2: Gráfico da convergência do momento de dipolo em *MP2* e *DFT* em função do número de iterações da enamina no sistema ortorrômbico



molécula isolada e  $14,11D$  para a molécula incorporada, o que evidencia um aumento de  $25,9\%$ . Em *B2PLYP*, os resultados convergem em  $11,16D$  para a molécula isolada e em  $14,0D$  para a molécula incorporada, resultando em um aumento de  $25,4\%$ . Já em *CAM-B3LYP*, nota-se que a convergência é obtida em  $11,09D$  para a molécula isolada e  $14,03D$  para a molécula incorporada, gerando um aumento de  $26,5\%$ . Em seguida, com o funcional *WB97*, o momento de dipolo converge em  $11,01D$  para a molécula isolada e em  $13,89D$  para a molécula incorporada, sendo perceptível um aumento de  $26,2\%$ . Esses aumentos são referentes à influência da polarização do ambiente em relação à molécula isolada.

Para a enamina-**O** isolada e incorporada, também observa-se um crescimento percentual nos diferentes resultados do momento de dipolo, exceto em *B2PLYP* que houve uma diminuição devido aos efeitos de polarização. Com o funcional *B3LYP*, a molécula apresenta o resultado de  $11,47D$  para a enamina isolada e há a convergência em  $15,0D$  para a enamina incorporada, evidenciando um aumento de  $23,5\%$ . Em *B2PLYP*, os resultados convergem em  $0,30D$  para a molécula isolada e em  $0,06D$  para a molécula incorporada, resultando em uma diminuição de  $80\%$ . Já em *CAM-B3LYP*, nota-se que a convergência é obtida em  $11,52D$  para a molécula isolada e  $14,9D$  para a molécula incorporada, gerando um aumento de  $22,7\%$ . Em seguida, com o funcional *WB97*, o momento de dipolo converge em  $11,5D$  para a molécula isolada e em  $14,8D$  para a molécula incorporada, sendo perceptível um aumento de  $22,3\%$ . Esses aumentos são referentes à influência da polarização do ambiente em relação à molécula

isolada.

Agora, comparando os resultados para a enamina-**M** incorporada com o obtido em *MP2* de 14,1*D*, observam-se porcentagens distintas. Sendo assim, considerando a molécula incorporada, os resultados 14,11*D* em *M06HF*; 14,0*D* em *B2PLYP*; 14,03*D* em *CAM-B3LYP*; e 13,89*D* em *WB97* correspondem aos percentuais 0,071%, 0,71%, 0,5%, 1,51%, respectivamente. Além disso, estabelecendo um percentual comparativo entre as componentes e a resultante para todos os funcionais, temos uma diferença entre  $\mu_x$  e  $\mu$  de 63,6% a 65,2%,  $\mu_y$  e  $\mu$  de 74,8% a 76% e entre  $\mu_z$  e  $\mu$  de 63,6% a 65,2%. Assim a componente  $\mu_y$  tem a maior contribuição no momento de dipolo total.

Quando comparados os resultados para a enamina-**O** incorporada com o obtido em *MP2* de 15,0*D*, observam-se porcentagens distintas. Sendo assim, considerando a molécula incorporada, os resultados 0,06*D* em *B2PLYP*; 14,9*D* em *CAM-B3LYP*; e 14,8*D* em *WB97* correspondem aos percentuais 99,6%, 0,67%, 1,33%, respectivamente e 15,0*D* em *B3LYP*, sendo este o resultado mais próximo do obtido em *MP2*. Estabelecendo um percentual comparativo entre as componentes e a resultante para todos os funcionais, temos uma diferença entre  $\mu_x$  e  $\mu$  de 7,7% a 66,7%,  $\mu_y$  e  $\mu$  de 33,3% a 95,1% e entre  $\mu_z$  e  $\mu$  de 33,3% a 62,9%. Assim a componente  $\mu_x$  possui valores mais aproximados da resultante, portanto assume maior contribuição para a resultante do momento de dipolo e isso ocorre devido a orientação do momento de dipolo de cada átomo ter uma resultante maior nessa direção.

O funcional de densidade *M06HF*, que pode ser visto na Tabela 4.2, apresentou os resultados mais próximos comparados aos resultados no nível *MP2* para a enamina-**M**, citados na Tabela 4.1. Para a enamina-**O**, os resultados mais próximos dos obtidos em *MP2*, Tabela 4.3, foram os encontrados com o funcional de densidade *B3LYP* que podem ser vistos na Tabela 4.4. Esses funcionais foram escolhidos por apresentarem os resultados mais próximos dos obtidos em *MP2*, sendo que, na ausência de resultados experimentais, os valores em *MP2* são mais precisos.

Agora, os resultados obtidos por Taffenko *et al* [29] utilizando o método semi-empírico *AM1* para a enamina-**M** isolada foi de 10,87*D* e incorporada foi de 13,06*D*. Comparando com os resultados obtidos neste trabalho tem-se uma diferença percentual de 0,45% em *MP2* e 3,12% em *DFT*, para a molécula isolada, e 8,7% em *MP2* e 8,03% em *DFT*, para a molécula incorporada. E, para a enamina-**O**, foi de 11,26*D* para isolada e 14,03*D* para a incor-

porada, ao comparar com os obtidos neste trabalho tem-se uma diferença percentual de 1,57% em *MP2* e 1,83% em *DFT*, para a enamina-**O** isolada, e 1,3% em *MP2* e em *DFT*, para a enamina-**O** incorporada. Sendo assim, os resultados obtidos neste trabalho foram próximos dos obtidos por Taffenko *et al* [29].

### 4.1.2 Polarizabilidade Linear

Na seção anterior, os resultados apresentados para o momento de dipolo ( $\mu$ ) da enamida mostraram que a abordagem eletrostática é vantajosa, uma vez que os valores obtidos são condizentes nas aproximações. Agora, trata-se da discussão dos resultados para a polarizabilidade linear ( $\alpha$ ). As análises dos efeitos de polarização de cargas incorporadas na polarizabilidade linear, assim como as da segunda hiperpolarizabilidade que são tratados na próxima seção, foram realizadas sob um conjunto finito com uma unidade assimétrica central rodeada por 499 unidades assimétricas no sistema monoclinico e 999 unidades assimétricas no sistema ortorrômbico, tratadas como cargas pontuais, em uma configuração de  $5 \times 5 \times 5$ .

Os cálculos para esta propriedade foram realizados em *MP2* e *DFT*, para cada um dos seguintes funcionais: *M06HF*, *B2PLYP*, *B3LYP*, *CAM-B3LYP* e *WB97* utilizando o conjunto de funções base *6-311+G(d)* e levam em conta cinco iterações.

Os resultados da aproximação *MP2* e *DFT* com a base *6-311+G(d)* para os componentes da polarizabilidade linear, obtidos como função do número de iterações para a enamina-**M**, são citados nas Tabelas 4.5 e 4.6, respectivamente.

O resultado da polarizabilidade média para a enamina-**M** isolada é  $22,5 \times 10^{-24} esu$  e converge em  $22,6 \times 10^{-24} esu$  na enamida incorporada, o que revela que os efeitos de polarização contribuem com um pequeno aumento de 0,7% em comparação à enamida isolada.

Os valores da polarizabilidade linear com o funcional *M06HF*, apresentados na Tabela 4.6, para a enamina-**M** isolada foi de  $21,5 \times 10^{-24} esu$  e para molécula incorporada  $21,6 \times 10^{-24} esu$ , evidenciando uma aumento de 0,46%. Comparando com os valores encontrados no nível *MP2*, que foram de  $22,5 \times 10^{-24} esu$  para a molécula isolada e  $22,6 \times 10^{-24} esu$  para a molécula incorporada, com o nível *DFT*, nota-se uma diferença de 4,6% para ambos casos (molécula isolada e molécula incorporada). A rápida convergência da polarizabilidade linear em *MP2* e *DFT* com o funcional *M06HF* em função do número de iterações, pode ser

Tabela 4.5:  $MP2/6-311+G(d)$  resultados para a polarizabilidade linear (em  $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a molécula no sistema monoclnico

	0	1	2	3	4	5
$\alpha_{xx}$	26,21	26,50	26,58	26,60	26,60	26,60
$\alpha_{xy}$	1,82	1,71	1,71	1,71	1,71	1,71
$\alpha_{yy}$	16,50	16,42	16,42	16,42	16,42	16,42
$\alpha_{xz}$	2,70	3,17	3,30	3,34	3,34	3,35
$\alpha_{yz}$	0,78	0,58	0,52	0,51	0,51	0,51
$\alpha_{zz}$	24,76	24,85	24,91	24,93	24,93	24,93
$\bar{\alpha}$	22,49	22,59	22,64	22,65	22,65	22,65

Tabela 4.6:  $M06HF/6-311+G(d)$  resultados para a polarizabilidade linear (em  $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a molécula no sistema monoclnico

	0	1	2	3	4	5
$\alpha_{xx}$	25,26	25,49	25,54	25,55	25,55	25,56
$\alpha_{xy}$	1,64	1,55	1,54	1,54	1,54	1,54
$\alpha_{yy}$	16,11	16,02	16,01	16,01	16,01	16,01
$\alpha_{xz}$	2,28	2,72	2,81	2,84	2,84	2,84
$\alpha_{yz}$	0,82	0,64	0,59	0,59	0,58	0,58
$\alpha_{zz}$	23,19	23,26	23,30	23,30	23,31	23,31
$\bar{\alpha}$	21,52	21,59	21,62	21,62	21,62	21,62

vista na Figura 4.3.

Os resultados da aproximação  $MP2$  e  $DFT$  com a base  $6-311+G(d)$  para os componentes da polarizabilidade linear, obtidos como função do número de iterações para a enamina-**O**, são citados nas Tabelas 4.7 e 4.8, respectivamente.

O resultado da polarizabilidade média para a enamina-**O** isolada é  $22,5 \times 10^{-24}esu$  e converge em  $22,6 \times 10^{-24}esu$  na enamina incorporada, o que revela que os efeitos de polarização contribuem com um pequeno aumento de 0,7% em comparação à enamina-**O** isolada.

Figura 4.3: Gráfico da convergência da polarizabilidade linear em  $MP2$  e  $DFT$  em função do número de iterações para a enamina no sistema monoclinico

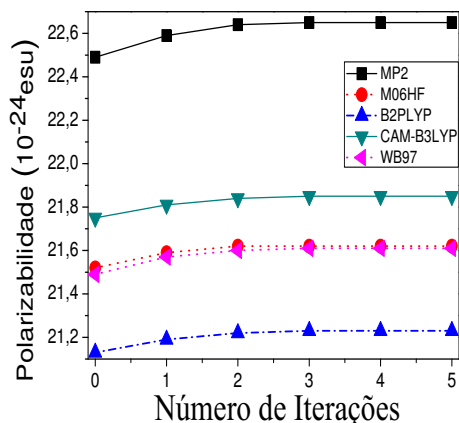


Tabela 4.7:  $MP2/6-311+G(d)$  resultados para a polarizabilidade linear (em  $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a molécula no sistema ortorrômbico

	0	1	2	3	4	5
$\alpha_{xx}$	22,81	22,37	22,33	22,29	22,3	22,3
$\alpha_{xy}$	-1,27	-1,49	-1,65	-1,60	-1,66	-1,62
$\alpha_{yy}$	25,9	26,51	26,68	26,7	26,72	26,72
$\alpha_{xz}$	-0,83	-0,60	-0,56	-0,54	-0,54	-0,53
$\alpha_{yz}$	3,05	2,9	2,92	2,91	2,93	2,91
$\alpha_{zz}$	18,73	18,73	18,72	18,72	18,72	18,72
$\bar{\alpha}$	22,48	22,54	22,58	22,58	22,58	22,58

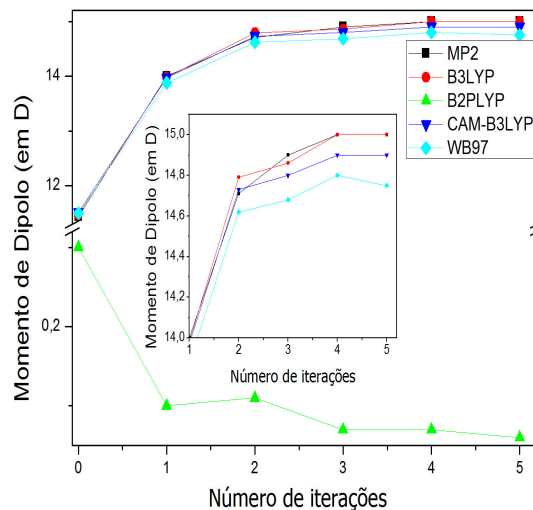
Os valores da polarizabilidade linear com o funcional  $B3LYP$ , apresentados na Tabela 4.8, para a enamina-**O** isolada foi de  $22,2 \times 10^{-24}esu$  e para molécula incorporada  $22,3 \times 10^{-24}esu$ , evidenciando uma aumento de 0,45%. Comparando com os valores encontrados no nível  $MP2$ , que foram de  $22,5 \times 10^{-24}esu$  para a molécula isolada e  $22,6 \times 10^{-24}esu$  para a molécula incorporada, com o nível  $DFT$ , nota-se uma diferença de 1,33% para ambos casos (molécula isolada e molécula incorporada). A rápida convergência da polarizabilidade linear em  $MP2$  e  $DFT$  com o funcional  $B3LYP$  em função do número de iterações, pode ser vista na

Tabela 4.8: *B3LYP/6-311+G(d)* resultados para a polarizabilidade linear (em  $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a molécula no sistema ortorrômico

	0	1	2	3	4	5
$\alpha_{xx}$	22,52	22,12	22,09	22,05	22,06	22,04
$\alpha_{xy}$	-1,08	-1,18	-1,34	-1,25	-1,34	-1,26
$\alpha_{yy}$	25,47	25,96	26,11	26,12	26,14	26,13
$\alpha_{xz}$	-0,94	-0,71	-0,68	-0,66	-0,66	-0,66
$\alpha_{yz}$	2,85	2,70	2,75	2,72	2,75	2,72
$\alpha_{zz}$	18,74	18,73	18,71	18,71	18,71	18,71
$\bar{\alpha}$	22,25	22,27	22,30	22,30	22,30	22,30

Figura 4.4.

Figura 4.4: Gráfico da convergência da polarizabilidade linear em *MP2* e *DFT* em função do número de iterações para a enamina no sistema ortorrômico



Os resultados obtidos com os funcionais *B2PLYP*, *CAM-B2PLYP* e *WB97*, podem ser vistos no Apêndice B, nas Tabelas B.7 à B.9 para a enamina-**M** e nas Tabelas B.10 à B.12 para a enamina-**O**. Para a enamina-**M**, em *B2PLYP*, têm-se  $21,13 \times 10^{-24}esu$  para a molécula isolada e  $21,23 \times 10^{-24}esu$  molécula incorporada, notando um aumento de 0,47%. Comparando o resultado obtido da molécula incorporada em *DFT* utilizando o funcional *B2PLYP* com o

resultado obtido em *MP2*, tem-se uma diferença de 6,45%. Em *CAM-B3LYP* tem-se  $21,75 \times 10^{-24}esu$  para a molécula isolada e  $21,85 \times 10^{-24}esu$  para a molécula incorporada, obtendo um aumento de 0,46%. Em comparação com *MP2* e *DFT*, chega-se ao percentual de 3,43%. Mantendo o mesmo raciocínio, em *WB97* verifica-se  $21,49 \times 10^{-24}esu$  para a molécula isolada e  $21,61 \times 10^{-24}esu$  para a molécula incorporada, gerando um aumento de 0,56%. Sendo assim, comparando o resultado em *MP2* com *DFT*, observa-se uma diferença de 4,58%.

Ao comparar níveis *DFT* e *MP2* notou-se que os funcionais *CAM-B3LYP*, *WB97* e *M06HF* apresentaram as menores diferenças percentuais, respectivamente, e o funcional *B2PLYP* mostrou maior diferença. Para a enamida envolvida é possível notar um aumento da polarizabilidade linear, quando comparado com a enamina isolada, o que pode ser observado em todos os funcionais descritos havendo uma diferença percentual de funcional para funcional. Pode-se também observar que a componente da polarizabilidade que mais contribui na convergência dos resultados, em ambas aproximações, é a  $\alpha_{xx}$ .

Para a enamina-**O**, em *B2PLYP*, tem-se  $21,14 \times 10^{-24}esu$  para a molécula isolada e  $21,22 \times 10^{-24}esu$  molécula incorporada, notando um aumento de 0,38%. Comparando o resultado obtido da molécula incorporada em *DFT* utilizando o funcional *B2PLYP* com o resultado obtido em *MP2*, tem-se uma diferença de 6,1%. Em *CAM-B3LYP* tem-se  $21,76 \times 10^{-24}esu$  para a molécula isolada e  $21,83 \times 10^{-24}esu$  para a molécula incorporada, obtendo um aumento de 0,32%. Em comparação com *MP2* e *DFT*, chega-se ao percentual de 3,4%. Mantendo o mesmo raciocínio, em *WB97* verifica-se  $11,04 \times 10^{-24}esu$  para a molécula isolada e  $10,96 \times 10^{-24}esu$  para a molécula incorporada, gerando uma diminuição de 0,72%. Sendo assim, comparando o resultado em *MP2* com *DFT*, observa-se uma diferença de 51,5%.

Ao comparar níveis *DFT* e *MP2* notou-se que os funcionais *B2PLYP* e *B3LYP* apresentaram as menores diferenças percentuais, respectivamente, o funcional *WB97* mostrou maior diferença e o funcional *CAM-B3LYP* apresentou uma diminuição percentual. Para a enamina envolvida é possível notar um aumento da polarizabilidade linear, quando comparado com a enamida isolada, o que pode ser observado em todos os funcionais, exceto *CAM-B3LYP*, descritos havendo uma diferença percentual de funcional para funcional. Pode-se também observar que a componente da polarizabilidade que mais contribui na convergência dos resultados, em ambas aproximações, é a  $\alpha_{yy}$ .

A polarizabilidade linear é usada para expressar a capacidade da densidade eletrônica



de distorcer uma unidade molecular sob a influência de campos externos fracos, tais como o campo gerado por uma carga em pequena distância. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que houve uma pequena diferença da polarizabilidade linear, tanto para a enamina-**M** quanto para a enamina-**O**, o que corresponde a moléculas em que a densidade eletrônica é consideravelmente insensível às perturbações do campo elétrico [33].

Comparando estes resultados com os obtidos em um trabalho submetido [34], onde foram feitos os cálculos da polarizabilidade para a chalcona bromada, que também é uma molécula centrossimétrica, obteve-se um pequeno aumento de 3,2% devido aos efeitos de polarização em relação à molécula isolada utilizando *MP2*, enquanto que para a enamina-**M** e enamina-**O** houve um pequeno aumento de 0,7%. Estes resultados mostram que a chalcona bromada tem maior facilidade em distorcer a nuvem eletrônica, de um átomo ou da molécula, em relação ao campo elétrico externo comparada às enaminas em questão.

### 4.1.3 Segunda Hiperpolarizabilidade

Nessa seção discute-se os resultados para a última propriedade elétrica de interesse, a segunda hiperpolarizabilidade. Os resultados para o momento de dipolo ( $\mu$ ) e polarizabilidade linear ( $\alpha$ ) foram obtidos por *DFT* e *MP2*, já os resultados da segunda hiperpolarizabilidade ( $\gamma$ ) foram obtidos apenas em *DFT* com os funcionais *M06HF*, *B2PLYP*, *B3LYP*, *CAM-B3LYP* e *WB97* usando a base *6-311+G(d)*, pois não há como fazer estes cálculos em *MP2* com o programa utilizado.

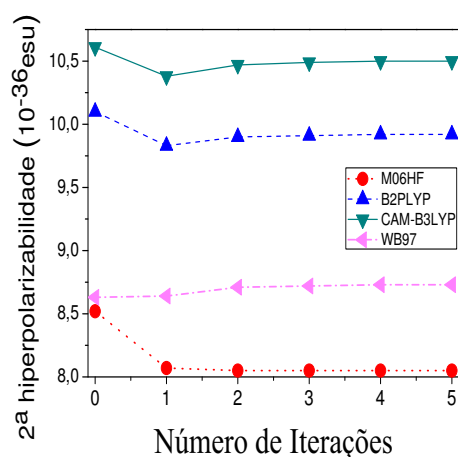
Os resultados da aproximação *DFT* com o funcional *M06HF/6-311+G(d)* para os componentes da segunda hiperpolarizabilidade, obtidos como função do número de iterações, são citados na Tabela 4.9.

O resultado da segunda hiperpolarizabilidade média é de  $8,52 \times 10^{-36} esu$  para a enamina-**M** isolada e converge em  $8,06 \times 10^{-36} esu$  para a molécula incorporada, mostrando que os efeitos de polarização contribuem para uma diminuição de 5,07% comparando ao resultado da enamina isolada e, além disso, é possível perceber que o componente da segunda hiperpolarizabilidade que tem maior contribuição para este resultado é  $\gamma_{xxxx}$ . A rápida convergência da segunda hiperpolarizabilidade em função do número de iterações em *DFT*, pode ser vista na Figura 4.5 a seguir.

Tabela 4.9:  $M06HF/6-311+G(d)$  resultados para a 2ª hiperpolarizabilidade (em  $10^{-36}esu$ ) em função do número de iterações para a enamina no sistema monoclinico

	0	1	2	3	4	5
$\gamma_{xxxx}$	8,44	8,12	8,15	8,16	8,16	8,16
$\gamma_{yyyy}$	7,20	6,51	6,48	6,48	6,48	6,48
$\gamma_{zzzz}$	7,40	6,74	6,65	6,64	6,63	6,63
$\gamma_{xxyy}$	3,04	2,97	2,99	2,99	2,99	2,99
$\gamma_{xxzz}$	4,08	4,01	4,00	3,99	3,99	3,99
$\gamma_{yyzz}$	0,42	0,30	0,25	0,24	0,24	0,24
$\bar{\gamma}$	8,52	8,07	8,05	8,05	8,05	8,05

Figura 4.5: Gráfico da convergência da segunda hiperpolarizabilidade em  $DFT$  em função do número de iterações para a enamina no sistema monoclinico



Os resultados obtidos com os funcionais  $B2PLYP$ ,  $CAM-B2PLYP$  e  $WB97$ , podem ser vistos no Apêndice B, nas Tabelas B.13 à B.15. Em  $B2PLYP$ , a segunda hiperpolarizabilidade média é de  $10,1 \times 10^{-36}esu$  para a molécula isolada e  $9,92 \times 10^{-36}esu$  molécula incorporada, notando uma diminuição de 1,81%. Comparando o resultado obtido da molécula incorporada em  $DFT$  utilizando o funcional  $B2PLYP$  com o resultado obtido em  $M06HF$ , tem-se uma diferença de 18,7%. Em  $CAM-B3LYP$  tem-se  $10,61 \times 10^{-36}esu$  para a molécula isolada e  $10,5 \times 10^{-36}esu$  para a molécula incorporada, obtendo uma diminuição de 1,04%. Em com-

paração com *M06HF* e *CAM-B3LYP*, chega-se ao percentual de 23,3%. Mantendo o mesmo raciocínio, em *WB97* verifica-se  $8,63 \times 10^{-24} esu$  para a molécula isolada e  $8,73 \times 10^{-24} esu$  para a molécula incorporada, gerando um aumento de 1,15%. Sendo assim, comparando o resultado em *M06HF* com *WB97*, observa-se uma diferença de 4,58%.

Os resultados da aproximação *DFT* com o funcional *B3LYP/6-311+G(d)* para os componentes da segunda hiperpolarizabilidade, obtidos como função do número de iterações, são citados na Tabela 4.10.

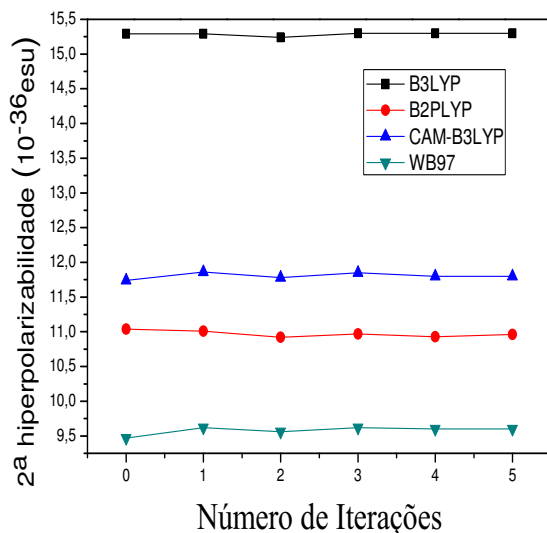
Tabela 4.10: *B3LYP/6-311+G(d)* resultados para a 2ª hiperpolarizabilidade (em  $10^{-36} esu$ ) em função do número de iterações para a enamina no sistema ortorrômico

	0	1	2	3	4	5
$\gamma_{xxxx}$	16,91	19,11	19,26	19,48	19,37	19,48
$\gamma_{yyyy}$	13,48	13,74	13,74	13,88	13,77	13,86
$\gamma_{zzzz}$	16,16	15,33	15,06	15,02	15,06	15,03
$\gamma_{xxyy}$	3,99	3,65	3,57	3,65	3,58	3,64
$\gamma_{xxzz}$	5,22	4,32	4,20	4,19	4,19	4,19
$\gamma_{yyzz}$	5,77	6,16	6,29	6,24	6,29	6,25
$\bar{\gamma}$	15,29	15,29	15,24	15,30	15,30	15,30

O resultado da segunda hiperpolarizabilidade média é de  $15,29 \times 10^{-36} esu$  para a enamina-O isolada e converge em  $15,3 \times 10^{-36} esu$  para a molécula incorporada, mostrando que os efeitos de polarização contribuem para um pequeno aumento de 0,06% comparando ao resultado da enamina isolada e, além disso, é possível perceber que o componente da segunda hiperpolarizabilidade que tem maior contribuição para este resultado é  $\gamma_{xxxx}$ . A rápida convergência da segunda hiperpolarizabilidade em função do número de iterações em *DFT*, pode ser vista na Figura 4.6 a seguir.

Os resultados obtidos com os funcionais *B2PLYP*, *CAM-B2PLYP* e *WB97*, podem ser vistos no Apêndice B, nas Tabelas B.16 à B.18. Em *B2PLYP*, a segunda hiperpolarizabilidade média é de  $11,04 \times 10^{-36} esu$  para a molécula isolada e  $10,96 \times 10^{-36} esu$  molécula incorporada, notando uma diminuição de 0,72%. Comparando o resultado obtido da molécula incorporada em *DFT* utilizando o funcional *B2PLYP* com o resultado obtido em *B3LYP*, tem-

Figura 4.6: Gráfico da convergência da segunda hiperpolarizabilidade em *DFT* em função do número de iterações para a enamina no sistema ortorrômico



se uma diferença de 28,4%. Em *CAM-B3LYP* tem-se  $11,74 \times 10^{-36} esu$  para a molécula isolada e  $11,8 \times 10^{-36} esu$  para a molécula incorporada, obtendo um aumento de 0,51%. Em comparação com *B3LYP* e *CAM-B3LYP*, chega-se ao percentual de 22,9%. Mantendo o mesmo raciocínio, em *WB97* verifica-se  $9,47 \times 10^{-24} esu$  para a molécula isolada e  $9,6 \times 10^{-24} esu$  para a molécula incorporada, gerando um aumento de 1,35%. Sendo assim, comparando o resultado em *B3LYP* com *WB97*, observa-se uma diferença de 37,2%.

Os resultados computacionais de segunda hiperpolarizabilidade revelam que a molécula apresenta valores diferentes de zero, o que implica em um comportamento terceira ordem microscópico. Como as moléculas trabalhadas são centrossimétricas, a segunda hiperpolarizabilidade é o resultado mais importante, pois é responsável pela mudança do índice de refração do meio com a intensidade da luz incidente e envolve moléculas que podem interagir com campos elétricos intensos de forma "não-linear".

Comparando estes resultados com os obtidos em um trabalho submetido [34], onde foram feitos os cálculos da segunda hiperpolarizabilidade para a chalcona bromada, que também é uma molécula centrossimétrica, obteve-se um aumento de 8,2% devido aos efeitos de polarização em relação à molécula isolada utilizando *DFT/CAM-B3LYP*, mostrando que o efeito não linear da chalcona bromada é maior que o das enaminas trabalhadas.

## 5 Conclusão

A partir dos dados analisados ao longo do trabalho conclui-se que usar os níveis de teoria *MP2* e *DFT* foi uma escolha eficiente na obtenção das propriedades elétricas do cristal de  $C_9H_{15}N_5O_2$  nos sistemas Monoclínico e Ortorrômbico.

Para a enamina no sistema monoclínico, no nível *MP2*, o resultado obtido para o momento de dipolo ( $\mu$ ) da enamina incorporada mostra um aumento de 29,3% e para a enamina no sistema ortorrômbico houve um aumento de 23,7%, devido aos efeitos de polarização, em relação a enamina isolada de cada uma. Em *DFT*, os funcionais de densidade *M06HF* e *B3LYP* apresentaram os resultados mais próximos aos obtidos em *MP2* para a enamina-**M** e para a enamina-**O**, respectivamente. Em *DFT/M06HF*, os resultados do momento de dipolo para a enamina-**M** incorporada, evidenciaram um aumento de 25,9% em relação a molécula isolada e ao comparar este resultado com o obtido em *MP2*, percebe-se uma pequena diferença de 0,071%. Agora, em *DFT/B3LYP*, a enamina-**O** incorporada apresentou um aumento de 23,5% em relação a molécula isolada e comparando este resultado com o obtido em *MP2*, percebe-se que o resultado foi o mesmo em ambas aproximações. Estes resultados mostraram que ambas teorias apresentaram a rápida convergência do momento de dipolo, que é a principal característica desse método supramolecular. Além disso, os resultados são condizentes aos encontrados na literatura, mostrando que o método é viável.

Os resultados da polarizabilidade linear ( $\alpha$ ), em *MP2*, mostraram que os efeitos de polarização pouco contribuem nessa propriedade elétrica, tendo um aumento de apenas 0,7% para a enamina no sistema monoclínico e 0,45% para a enamina no sistema ortorrômbico. Comparando com os resultados encontrados no nível *MP2* com o nível *DFT/M06HF*, nota-se uma diferença de 4,6% para ambos casos (molécula isolada e molécula incorporada) e com o nível *DFT/B3LYP* há uma diferença de 1,33% para ambos casos (molécula isolada e incorporada), mostrando que a escolha do funcional *M06HF* (para a enamina **M**) e *B3LYP* (para a enamina **O**) é vantajosa e a componente da polarizabilidade que mais contribui para os resultados é a  $\alpha_{xx}$  para a enamina no sistema monoclínico e  $\alpha_{yy}$  para a enamina no sistema ortorrômbico. Estes resultados correspondem a moléculas em que a densidade eletrônica é consideravelmente insensível às perturbações do campo elétrico externo, ou seja, possuem menor facilidade em

distorcer a nuvem eletrônica, de um átomo ou da molécula, em relação a ele [33].

Os resultados em *MP2* são os mais importantes, pois esse nível de cálculo apresenta menos aproximações que *DFT*. Porém, essas comparações são necessárias devido ao fato de que não é possível calcular a segunda hiperpolarizabilidade no nível *MP2*, portanto, os funcionais de densidade em *DFT* que apresentaram os resultados mais próximos de *MP2*, no momento de dipolo e na polarizabilidade, têm maior probabilidade de apresentarem melhores resultados na segunda hiperpolarizabilidade.

Para a segunda hiperpolarizabilidade os efeitos de polarização na enamina-**M**, usando *DFT/M06HF*, contribuíram para uma diminuição de 5,07% comparado a molécula isolada e a componente com maior contribuição para este resultado é  $\gamma_{xxxx}$ . Comparando o resultado obtido da molécula incorporada em *DFT* utilizando o funcional *M06HF* com o resultado obtido em *B2PLYP*, encontrou-se uma diferença de 18,7%. Em *CAM-B3LYP*, chegou-se ao percentual de 23,3%. Mantendo o mesmo raciocínio, em *WB97*, observou-se uma diferença de 4,58%.

Para a enamina-**O**, os efeitos de polarização contribuíram para um pequeno aumento de 0,06% comparando com a molécula isolada e a maior contribuição para este resultado vem da componente  $\gamma_{xxxx}$ . Comparando o resultado obtido da molécula incorporada em *DFT* utilizando o funcional *B3LYP* com o resultado obtido em *B2PLYP*, observou-se uma diferença de 28,4%. Em *CAM-B3LYP*, a diferença percentual foi de 22,9%. Já em *WB97*, verificou-se de 37,2%.

Estes resultados revelam um comportamento de terceira ordem microscópico e, devido ao fato das enaminas serem centrossimétricas, essa propriedade elétrica é a mais 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"

Não é possível a comparação com os dados experimentais, uma vez que esse é o primeiro estudo na literatura para  $\alpha$  e  $\gamma$  envolvendo a enamida em questão. Dessa forma os resultados apresentados para  $\alpha$  e  $\gamma$  serão de grande importância para o meio científico, pois o entendimento das propriedades ópticas dos materiais propicia a obtenção das novas maneiras de manipulação da luz. As investigações sobre essas propriedades são primordiais à aplicação da óptica moderna.

## Referências Bibliográficas

- [1] TRZESNIAK, D. R. F.. **Modelagem Quântica de Inibidores Enzimáticos**. 2002. 161f. Dissertação (Mestrado em Física). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [2] SANTOS, H. F. dos. O Conceito da Modelagem Molecular. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, n. 4, p. 4-5, 2001.
- [3] DUTRA, A.S. **Cálculos de Propriedades Elétricas da Molécula de Metanol Incluindo Correlações Vibracionais e Correlação Eletrônica**. 2009. 71 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia. 2009.
- [4] NALWA, H. S.; MIYATA, S. **Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers**. 1 ed. Boca Raton: CRC Press, 1996.
- [5] FONSECA, T. L.; SABINO, J. R.; CASTRO, M. A.; GEORGE, H. C. A Theoretical Investigation of Electric Properties of L-arginine Phosphate Monohydrate Including Environment Polarization Effects. *The Journal of Chemical Physics*, v. 133, p. 144103, 2010.
- [6] RESHAK, A.H. **Linear and Nolinear Optical Properties**. 2007. 186 f. Habilitation thesis – Institute of Physical Biology – South Bohemia University; Institute of System Biology and Ecology – Academy of Sciences, Nove Hradý. 2007.
- [7] LIPÍŇSKY, J.; BARTKOWIAK, W. Conformation and Solvent Dependence of the First and Second Molecular Hyperporarizabilities of Charge-Transfer Chromophores Quantum-Chemical Calculations. *Chemical Physics*, v. 245, p. 263-276, 1999.
- [8] SALEH, B. E. A., TEICH, M. C. **Fundamentals of Photonics**. **John Wiley & Sons**, 1991.
- [9] VALE, R.P. **Inclusão de correções vibracionais nas polarizabilidades e hiperpolarizabilidades dinâmicas das moléculas NaF e LiF**. 2006. 87 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia. 2006.

- [10] FONSECA, T. L.; COUTINHO, K.; CANUTO, S. The Isotropic Nuclear Magnetic Shielding Constants of Acetone in Supercritical Water: A sequential Monte Carlo/Quantum Mechanics Study Including Solute Polarization. **The Journal of Chemical Physics**, v. 129, p. 034502, 2008.
- [11] FONSECA, T. L.; GEORG, H. C.; COUTINHO, K.; CANUTO, S. Polarization and Spectral Shift of Benzophenone in Supercritical Water. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, p. 5112, 2009.
- [12] GEORG, H. C.; COUTINHO, K.; CANUTO, S. Converged Electronic Polarization of Acetone in Liquid Water and the Role in the  $n - \pi$  Transition. **Physics Letters**, v. 429, p.119, 2006.
- [13] GEORG, H. C.; COUTINHO, K.; CANUTO, S. Solvent Effects on the UV-Visible Absorption Spectrum of Benzophenone in water: A combined Monte Carlo Quantum Mechanics Study Including Solute Polarization. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, p. 034507, 2007.
- [14] BARRETO, R. C.; COUTINHO, K.; GEORG, H. C.; CANUTO, S. The Origin of the Blue Shift of the Lowest  $\pi - \pi^*$  Transition. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 1388, 2009.
- [15] ARROIO, A.; HONÓRIO, K. M.; WEBER, K. C.; MELLO, P. H. de; SILVA, A. B. F. da. O Ensino de Química Quântica e o Computador na Perspectiva de Projetos. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 360-363, 2005.
- [16] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. 1 ed. New York: Dover, 1996.
- [17] MOTA, A. A. R.; CORRÊA, J. R.; LOPES, T. O.; OLIVEIRA, H. C. B. de; NETO, B. A. D. Fotofísica Teórica (DFT) de Sondas Fluorescentes Benzotriazólicas. **Revista Virtual Química**, v. 7, n.1, p. 357-389, 2015.
- [18] BAIERLE, R. J.; ROSSO, E. F. **Métodos de cálculo de estrutura eletrônica de materiais nanoestruturados**. In: III Escola de Inverno de Física, 2007, Santa Maria. Santa Maria: Ciência e Natura Especial, 2007. 43-57.



- [19] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, 389, 457-484, 1927.
- [20] HARTREE, D. R.; The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. Proc. **Cambridge Philosophical Society**, 24, 111, 1928.
- [21] ARRUDA, P. M. **Algumas Considerações sobre Conjuntos de Bases para Cálculos de Propriedades Elétricas**. 2009. 133 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2009.
- [22] SANTOS, O.L. **Efeitos de Solvente sobre Propriedades Elétricas Estáticas de Compostos Meso-iônicos**. 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.
- [23] PAULING, L.; WILSON, E. B. **Introduction to Quantum Mechanics: With Applications to Chemistry**. 1 ed. New York: Dover, 1985.
- [24] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review Letters**, 136, 864, 1964.
- [25] KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review Letters**, 140, A1133, 1965.
- [26] PARR, R. G.; YANG, W. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. New York: Oxford University Press, 1989.
- [27] ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. **Molecular Quantum Mechanics**. 4 ed. New York: Oxford University Press Inc., 2005.
- [28] MAKAROV, V. A.; SEDOV, A. L.; ANISIMOVA, O. S.; GRANIK, V. G. Highly Polarized Enamines. 2. Synthesis and Investigation of the Further Amination of Derivatives of  $\alpha$ ,  $\alpha$ -diamino- $\beta$ -cyano- $\beta$ -nitroethylene. **Chemistry Heterocyclic Compounds**. v. 32, n. 6, p. 699-707, 1996.
- [29] TAFEENKO, V. A.; CHERNYSHEV, V. V.; YATSENKO, A. V.; MAKAROV, V. A.; SONNEVELD, E. J.; PESCHAR, R.; SCHENK, H. Intermolecular -CH<sub>3</sub>...O<sub>2</sub>N- contacts in two polymorphic modifications of (1E)-N'-[(E)-2-cyano-1-(dimethylamino)-2-nitrovinyl]-N,N-dimethyl-ethanimidamide. **Acta Crystallographica**, v. B59, p. 492-497, 2003.

- [30] GIACOVAZZO, C.; MONACO, H. L.; VITERBO, B.; SCORDARI, F.; GILLI, G.; ZANNOTTI, G.; CATTI, M. **Fundamentals of Crystallography**. New York: Oxford University Press, 1992.
- [31] 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. **Organic Letters** **5**, 1535, 2003.
- [32] BOYD, R. W. **Nonlinear Optics**, 3rd ed., Elsevier/ Academic Press, New York, 2008
- [33] KARAMANIS, Panaghiotis. **Structures and Electric Properties of Semiconductors Clueter**. In: LESZCZYNSKI, Jerzy (ed). Handbook of Computational Chemistry. USA: Springer, 2012
- [34] ALMEIDA, L. R.; RIBEIRO, G. C.; ALMEIDA, L. C.; OLIVEIRA, G. R.; VALVERDE, C.; OLIVEIRA, H. C. B.; NAPOLITANO, H. B. Synthesis, Structural Characterization and Computational Study of a New Amino Chalcone. **New Journal of Chemistry**. No prelo 2016.

## A Apêndice

Neste Apêndice são demonstrados os detalhes das resoluções das equações do Capítulo

3.

Eq. (A.1) - Resolução da Eq.(2.12)

$$\begin{aligned}
\langle \varphi_k | \hat{T}_n | \zeta_{k'} \rangle &= \left\langle \varphi_k \left| - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right| \sum_{k'} \varphi_{k'} \chi_{k'} \right\rangle \\
&= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \sum_{k'} \langle \varphi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_{k'} \chi_{k'} \rangle \\
&= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \sum_{k'} \langle \varphi_k | \nabla_{\alpha} [(\nabla_{\alpha} \varphi_{k'}) \chi_{k'} + \varphi_{k'} (\nabla_{\alpha} \chi_{k'})] \rangle \\
&= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \sum_{k'} \langle \varphi_k | \nabla_{\alpha}^2 \varphi_{k'} \chi_{k'} + \nabla_{\alpha} \varphi_{k'} \nabla_{\alpha} \chi_{k'} + \nabla_{\alpha} \varphi_{k'} \nabla_{\alpha} \chi_{k'} + \varphi_{k'} \nabla_{\alpha}^2 \chi_{k'} \rangle \\
&= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[ \sum_{k'} \langle \varphi_k | \langle \varphi_{k'} | (\nabla_{\alpha}^2 \varphi_{k'}) \chi_{k'} + 2 \nabla_{\alpha} \varphi_{k'} \nabla_{\alpha} \chi_{k'} + \varphi_{k'} \nabla_{\alpha}^2 \chi_{k'} \rangle \right] \\
&= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[ \sum_{k'} \langle \varphi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_{k'} \rangle \chi_{k'} + 2 \langle \varphi_k | \nabla_{\alpha} | \varphi_{k'} \rangle \nabla_{\alpha} \chi_{k'} + \langle \varphi_k | \varphi_{k'} \rangle \nabla_{\alpha}^2 \chi_{k'} \right].
\end{aligned} \tag{A.1}$$

Eq. (A.2) - Resolução da Eq.(2.27)

$$\begin{aligned}
E &= \langle \Psi^H | \hat{H}^H | \Psi^H \rangle \\
&= \left\langle \chi_1(\vec{x}_1) \dots \chi_N(\vec{x}_N) \left| \sum_{i=1}^N h_i \right| \chi_1(\vec{x}_1) \dots \chi_N(\vec{x}_N) \right\rangle \\
&\quad + \left\langle \chi_1(\vec{x}_1) \dots \chi_N(\vec{x}_N) \left| \sum_i \sum_{j \neq i}^N \langle \chi_j(\vec{x}_j) | r_{ij}^{-1} | \chi_j(\vec{x}_j) \rangle \right| \chi_1(\vec{x}_1) \dots \chi_N(\vec{x}_N) \right\rangle \\
&= \sum_{i=1}^N \langle \chi_i(i) | h_i | \chi_i(i) \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i}^N \langle \chi_i(\vec{x}_i) \chi_j(\vec{x}_j) | r_{ij}^{-1} | \chi_i(\vec{x}_i) \chi_j(\vec{x}_j) \rangle.
\end{aligned} \tag{A.2}$$

Eq. (A.3) - Resolução da Eq. (2.29)

$$\begin{aligned}
\partial L(\chi) &= \sum_{i=1}^N \langle \partial \chi_i | h_i | \chi_i \rangle + \sum_{j \neq i}^N \langle \partial \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \langle \partial \chi_i | \chi_j \rangle \\
&+ \left( \sum_{i=1}^N \langle \partial \chi_i | h_i | \chi_i \rangle + \sum_{j \neq i}^N \langle \partial \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \langle \partial \chi_j | \chi_i \rangle \right)^* \\
&= \sum_{i=1}^N \langle \partial \chi_i | \left( h | \chi_i \rangle + \sum_{j \neq i}^N \langle \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \sum_j \varepsilon_{ij} | \chi_j \rangle \right) \\
&+ \left( \sum_{i=1}^N \langle \partial \chi_i | h_i | \chi_i \rangle + \sum_{j \neq i}^N \langle \partial \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \sum_j \varepsilon_{ij} \langle \partial \chi_j | \chi_i \rangle \right)^* = 0 \quad (\text{A.3})
\end{aligned}$$

Eq.(A.4) - Resolução da Eq.(2.97)

$$\begin{aligned}
E[\rho(\vec{r})] &= \sum_i^N \int \varphi^*(\vec{r}) \left( \frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi(\vec{r}) d\vec{r} + \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} \\
&+ \int v_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} - \int v_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\
E[\rho(\vec{r})] &= \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} - \int v_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{A.4})
\end{aligned}$$

## B Apêndice

As Tabelas de B.1 à B.15 são referentes aos resultados obtidos em **DFT** para as propriedades elétricas da enamina nos sistemas monoclinico (**M**) e ortorrômbico (**O**). Os resultados do momento de dipolo estão nas Tabelas de B.1 à B.3 para a enamina **M** e nas Tabelas de B.4 à B.6 para a enamina **O**; as Tabelas de B.7 à B.9 para a enamina **M** e as Tabelas de B.10 à B.12, apresentam os resultados da polarizabilidade linear; e nas Tabelas de B.13 à B.15 para a enamina **M** e Tabelas de B.16 à B.18 para enamina **O**, estão os resultados da segunda hiperpolarizabilidade.

Os resultados das componentes e da resultante do momento de dipolo da enamina no sistema monoclinico para os funcionais *B2PLYP*, *CAM-B3LYP* e *WB97*, estão nas Tabelas B.1, B.2 e B.3, respectivamente. E para a enamina no sistema ortorrômbico para os funcionais *B2PLYP*, *CAM-B3LYP* e *WB97*, estão nas Tabelas B.4, B.5 e B.6, respectivamente. A discussão dos resultados está no Capítulo 4.

Tabela B.1: *B2PLYP/6-311+G(d)* resultados para as componentes do momento de dipolo (em *D*) em função do processo iterativo para a enamida no sistema monoclinico

	0	1	2	3	4	5
$\mu_x$	-7,12	-8,57	-8,87	-8,95	-8,96	-8,97
$\mu_y$	8,43	10,14	10,49	10,57	10,59	10,60
$\mu_z$	1,65	1,75	1,76	1,76	1,76	1,76
$\bar{\mu}$	11,16	13,39	13,85	13,96	13,99	14,0

Os resultados das componentes e a resultante da polarizabilidade linear da enamina no sistema monoclinico estão nas Tabelas B.7, B.8 e B.9 para os funcionais *B2PLYP*, *CAM-B3LYP* e *WB97*, respectivamente. E para a enamina no sistema ortorrômbico com os funcionais *B2PLYP*, *CAM-B3LYP* e *WB97*, estão nas Tabelas B.10, B.11 e B.12, respectivamente.

Os resultados das componentes e da resultante da segunda hiperpolarizabilidade da enamina no sistema monoclinico para os funcionais *B2PLYP*, *CAM-B3LYP* e *WB97*, estão

Tabela B.2: *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* resultados para as componentes do momento de dipolo (em  $D$ ) em função do processo iterativo para a enamida no sistema monoclinico

	0	1	2	3	4	5
$\mu_x$	-7,04	-8,53	-8,85	-8,93	-8,95	-8,96
$\mu_y$	8,41	10,16	10,53	10,62	10,65	10,65
$\mu_z$	1,61	1,72	1,73	1,73	1,73	1,73
$\bar{\mu}$	11,09	13,38	13,87	13,99	14,02	14,02

Tabela B.3: *WB97/6-311+G(d)* resultados para as componentes do momento de dipolo (em  $D$ ) em função do processo iterativo para a enamida no sistema monoclinico

	0	1	2	3	4	5
$\mu_x$	-6,98	-8,43	-8,74	-8,82	-8,83	-8,84
$\mu_y$	8,35	10,08	10,44	10,53	10,55	10,56
$\mu_z$	1,67	1,78	1,79	1,79	1,79	1,79
$\bar{\mu}$	11,01	13,26	13,73	13,85	13,88	13,89

nas Tabelas B.13, B.14 e B.15, respectivamente. E para a enamina no sistema ortorrômbico para os funcionais *B2PLYP*, *CAM-B3LYP* e *WB97*, estão nas Tabelas B.16, B.17 e B.18, respectivamente.

Tabela B.4: *B2PLYP/6-311+G(d)* resultados para as componentes do momento de dipolo (em  $D$ ) em função do processo iterativo para a enamida no sistema ortorrômico

	0	1	2	3	4	5
$\mu_x$	-0,26	0,07	-0,04	-0,04	-0,02	-0,02
$\mu_y$	0,14	0,04	-0,11	0,04	-0,06	-0,04
$\mu_z$	-0,01	0,06	-0,01	0,04	0,02	0,04
$\bar{\mu}$	0,30	0,10	0,11	0,07	0,07	0,06

Tabela B.5: *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* resultados para as componentes do momento de dipolo (em  $D$ ) em função do processo iterativo para a enamida no sistema ortorrômico

	0	1	2	3	4	5
$\mu_x$	10,52	12,88	13,55	13,68	13,76	13,75
$\mu_y$	-1,42	-0,56	-1,30	-0,67	-1,21	-0,75
$\mu_z$	-4,47	-5,38	-5,64	-5,60	-5,66	-5,62
$\bar{\mu}$	11,52	13,97	14,73	14,80	14,9	14,9

Tabela B.6: *WB97/6-311+G(d)* resultados para as componentes do momento de dipolo (em  $D$ ) em função do processo iterativo para a enamida no sistema ortorrômico

	0	1	2	3	4	5
$\mu_x$	10,46	12,76	13,41	13,54	13,61	13,60
$\mu_y$	-1,35	-0,56	-1,24	-0,67	-1,14	-0,74
$\mu_z$	-4,51	-5,43	-5,67	-5,64	-5,70	-5,70
$\bar{\mu}$	11,50	13,88	14,62	14,68	14,80	14,75

Tabela B.7: *B2PLYP/6-311+G(d)* resultados para a polarizabilidade linear (em  $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema monoclinico

	0	1	2	3	4	5
$\alpha_{xx}$	24,67	24,90	24,96	24,97	24,97	24,97
$\alpha_{xy}$	1,56	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48
$\alpha_{yy}$	15,88	15,80	15,79	15,79	15,79	15,79
$\alpha_{xz}$	2,29	2,67	2,75	2,76	2,77	2,77
$\alpha_{yz}$	0,70	0,54	0,51	0,50	0,50	0,50
$\alpha_{zz}$	22,83	22,88	22,91	22,92	22,92	22,92
$\bar{\alpha}$	21,13	21,19	21,22	21,23	21,23	21,23

Tabela B.8: *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* resultados para a polarizabilidade linear (em  $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema monoclinico

	0	1	2	3	4	5
$\alpha_{xx}$	25,35	25,59	25,66	25,67	25,67	25,67
$\alpha_{xy}$	1,63	1,55	1,54	1,54	1,54	1,54
$\alpha_{yy}$	16,27	16,18	16,18	16,18	16,18	16,18
$\alpha_{xz}$	2,42	2,79	2,87	2,89	2,89	2,89
$\alpha_{yz}$	0,73	0,57	0,53	0,51	0,52	0,52
$\alpha_{zz}$	23,63	23,66	23,69	23,70	23,70	23,70
$\bar{\alpha}$	21,75	21,81	21,84	21,85	21,85	21,85



Tabela B.9: *WB97/6-311+G(d)* resultados para a polarizabilidade linear (em  $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema monoclinico

	0	1	2	3	4	5
$\alpha_{xx}$	25,06	25,31	25,37	25,38	25,38	25,38
$\alpha_{xy}$	1,56	1,46	1,46	1,46	1,46	1,46
$\alpha_{yy}$	16,12	16,04	16,04	16,04	16,04	16,04
$\alpha_{xz}$	2,34	2,73	2,81	2,83	2,83	2,83
$\alpha_{yz}$	0,69	0,53	0,49	0,48	0,48	0,48
$\alpha_{zz}$	23,29	23,36	23,39	23,40	23,40	23,40
$\bar{\alpha}$	21,49	21,57	21,60	21,61	21,61	21,61

Tabela B.10: *B2PLYP/6-311+G(d)* resultados para a polarizabilidade linear (em  $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema ortorrômbico

	0	1	2	3	4	5
$\alpha_{xx}$	21,24	20,9	20,88	20,85	20,86	20,85
$\alpha_{xy}$	-0,89	-1,0	-1,17	-1,08	-1,17	-1,10
$\alpha_{yy}$	24,29	24,80	24,93	24,93	24,96	24,95
$\alpha_{xz}$	-0,75	-0,54	-0,51	-0,49	-0,50	-0,49
$\alpha_{yz}$	2,56	2,43	2,47	2,44	2,47	2,45
$\alpha_{zz}$	17,89	17,88	17,86	17,87	17,87	17,87
$\bar{\alpha}$	21,14	21,19	21,22	21,22	21,22	21,22

Tabela B.11: *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* resultados para a polarizabilidade linear (em  $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema ortorrômbico

	0	1	2	3	4	5
$\alpha_{xx}$	21,95	21,57	21,55	21,51	21,52	21,50
$\alpha_{xy}$	-10,06	-1,12	-1,28	-1,19	-1,28	-1,21
$\alpha_{yy}$	25,0	25,49	25,64	25,65	25,67	25,66
$\alpha_{xz}$	-0,82	-0,61	-0,57	-0,55	-0,56	-0,55
$\alpha_{yz}$	2,70	2,56	2,59	2,57	2,60	2,58
$\alpha_{zz}$	18,34	18,34	18,32	18,33	18,32	18,33
$\bar{\alpha}$	21,76	21,80	21,83	21,83	21,83	21,83

Tabela B.12: *WB97/6-311+G(d)* resultados para a polarizabilidade linear (em  $10^{-24}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema ortorrômbico

	0	1	2	3	4	5
$\alpha_{xx}$	13,11	13,83	13,79	13,85	13,80	13,84
$\alpha_{xy}$	10,46	10,57	10,52	10,64	10,54	10,62
$\alpha_{yy}$	11,0	10,68	10,51	10,51	10,51	10,51
$\alpha_{xz}$	2,80	2,62	2,54	2,60	2,54	2,59
$\alpha_{yz}$	3,72	3,19	3,12	3,11	3,11	3,11
$\alpha_{zz}$	3,87	4,18	4,23	4,22	4,24	4,22
$\bar{\alpha}$	11,04	11,01	10,92	10,97	10,93	10,96

Tabela B.13: *B2PLYP/6-311+G(d)* resultados para a 2ª hiperpolarizabilidade (em  $10^{-36}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema monoclinico

	0	1	2	3	4	5
$\gamma_{xxxx}$	10,80	10,45	10,54	10,54	10,55	10,55
$\gamma_{yyyy}$	7,95	7,21	7,17	7,18	7,18	7,18
$\gamma_{zzzz}$	9,55	9,48	9,58	9,60	9,60	9,61
$\gamma_{xxyy}$	3,57	3,53	3,57	3,58	3,58	3,58
$\gamma_{xxzz}$	4,53	4,56	4,61	4,62	4,62	4,62
$\gamma_{yyzz}$	0,54	0,35	0,30	0,28	0,28	0,28
$\bar{\gamma}$	10,10	9,83	9,90	9,91	9,92	9,92

Tabela B.14: *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* resultados para a 2ª hiperpolarizabilidade (em  $10^{-36}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema monoclinico

	0	1	2	3	4	5
$\gamma_{xxxx}$	11,7	11,30	11,39	11,4	11,41	11,41
$\gamma_{yyyy}$	8,68	7,86	7,82	7,82	7,83	7,83
$\gamma_{zzzz}$	9,41	9,65	9,84	9,88	9,89	9,89
$\gamma_{xxyy}$	3,88	3,83	3,88	3,88	3,89	3,89
$\gamma_{xxzz}$	4,52	4,57	4,62	4,63	4,63	4,63
$\gamma_{yyzz}$	0,55	0,35	0,29	0,28	0,27	0,27
$\bar{\gamma}$	10,61	10,38	10,47	10,49	10,5	10,5

Tabela B.15: *WB97/6-311+G(d)* resultados para a 2ª hiperpolarizabilidade (em  $10^{-36}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema monoclinico

	0	1	2	3	4	5
$\gamma_{xxxx}$	9,53	9,44	9,55	9,56	9,57	9,57
$\gamma_{yyyy}$	6,81	6,31	6,29	6,29	6,3	6,3
$\gamma_{zzzz}$	7,98	8,18	8,3	8,32	8,33	8,33
$\gamma_{xxyy}$	3,01	3,03	3,07	3,07	3,07	3,08
$\gamma_{xxzz}$	4,01	4,03	4,05	4,06	4,06	4,06
$\gamma_{yyzz}$	0,38	0,20	0,15	0,13	0,14	0,14
$\bar{\gamma}$	8,63	8,64	8,71	8,72	8,73	8,73

Tabela B.16: *B2PLYP/6-311+G(d)* resultados para a 2ª hiperpolarizabilidade (em  $10^{-36}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema ortorrômico

	0	1	2	3	4	5
$\gamma_{xxxx}$	13,11	13,83	13,79	13,85	13,80	13,84
$\gamma_{yyyy}$	10,46	10,57	10,52	10,64	10,54	10,62
$\gamma_{zzzz}$	11,0	10,68	10,51	10,51	10,51	10,51
$\gamma_{xxyy}$	2,80	2,62	2,54	2,60	2,54	2,59
$\gamma_{xxzz}$	3,72	3,19	3,12	3,11	3,11	3,11
$\gamma_{yyzz}$	3,87	4,18	4,23	4,22	4,24	4,22
$\bar{\gamma}$	11,04	11,01	10,92	10,97	10,93	10,96

Tabela B.17: *CAM-B3LYP/6-311+G(d)* resultados para a 2ª hiperpolarizabilidade (em  $10^{-36}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema ortorrômbico

	0	1	2	3	4	5
$\gamma_{xxxx}$	13,78	15,31	15,35	15,46	15,39	15,45
$\gamma_{yyyy}$	11,04	11,20	11,12	11,26	11,15	11,24
$\gamma_{zzzz}$	11,91	11,57	11,40	11,39	11,39	11,39
$\gamma_{xxyy}$	2,84	2,67	2,60	2,67	2,61	2,66
$\gamma_{xxzz}$	3,98	3,42	3,34	3,34	3,33	3,33
$\gamma_{yyzz}$	4,18	4,51	4,58	4,56	4,58	4,57
$\bar{\gamma}$	11,74	11,86	11,78	11,85	11,80	11,80

Tabela B.18: *WB97/6-311+G(d)* resultados para a 2ª hiperpolarizabilidade (em  $10^{-36}esu$ ) em função do número de iterações para a enamida no sistema ortorrômbico

	0	1	2	3	4	5
$\gamma_{xxxx}$	11,68	12,63	12,67	12,70	12,70	12,70
$\gamma_{yyyy}$	9,61	9,79	9,68	9,81	9,70	9,80
$\gamma_{zzzz}$	8,97	8,90	8,79	8,81	8,80	8,80
$\gamma_{xxyy}$	2,31	2,21	2,14	2,21	2,15	2,20
$\gamma_{xxzz}$	3,09	2,77	2,73	2,73	2,73	2,73
$\gamma_{yyzz}$	3,14	3,42	3,46	3,46	3,47	3,50
$\bar{\gamma}$	9,47	9,62	9,56	9,62	9,60	9,60

# Polarization effects on the third-order nonlinear optical properties of two polymorphs of enamine derivative

Gabriela C. Ribeiro<sup>1</sup> · Leonardo R. Almeida<sup>1</sup> · Hamilton B. Napolitano<sup>1</sup> · Clodoaldo Valverde<sup>1,2,3</sup> · Basílio Baseia<sup>4,5</sup>

Received: 2 July 2016 / Accepted: 25 September 2016  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

**Abstract** In this report, we start from ab initio calculations to get the structural properties isolated molecule of an organic crystal. Since the knowledge of the effects caused by its neighboring molecules is necessary for an appropriated description of the nonlinear optical properties in the solid state, a more efficient design of such materials also requires theoretical models describing in detail the structural and electrical properties of the crystalline environment. The structural descriptions of monoclinic (M) and orthorhombic (O) polymorphs of the (1E)-N'-[(E)-2-cyano-1-(dimethylamino)-2-nitrovinyl]-N,N-dimethylethanimidamide (DMEI, M, and O) were previously reported in the literature and here we use the supermolecule plus the Hirshfeld surface supramolecular approaches to get some interesting features, increasing our understanding about this enamine derivative. The dipole moment, the linear polarizability, and second hyperpolarizability of the asymmetric unit of the (M and O) DMEI are investigated through a supermolecule approach in combination with an iterative scheme where electrostatic interactions of the atoms of the embedded molecules are represented by point charges. In addition to calculations, other interesting results

are obtained when we compare the results for isolated molecule and the molecule under the influence of its crystalline environment for the static and dynamic cases; under such influence we have found very interesting results, e.g., the large value of the average second hyperpolarizability, about 19,900 % greater than the value for the isolated molecule in the static case.

**Keywords** Hirshfeld surface · Dipole moment · Linear polarizability · Second hyperpolarizability

## 1 Introduction

During the last five decades, due to their wide applications in spectroscopy, photonics, optoelectronics, etc., the nonlinear optical properties (NLO) of natural and artificial materials have attracted great interest of researchers in various fields of scientific community [1–6]. Optoelectronics blends on their devices the concepts and procedures of electronics and optics, i.e., it combines the interaction between photons and electrons making them carriers of information. This progress is striking in the field of communications over long distances through optical fibers. In this scenario, when transmitting information in a purely electronic way, there are some fundamental physical limits; for example, when the frequency of the electromagnetic signal increases the signal propagation through the electronic conductor decreases. On the other hand, the optical signals propagate on transparent and non-conductive media and operate at wavelengths from the visible to infrared range. So far as we can manipulate the electric current, the understanding of the optical properties of materials becomes extremely important, since from them one can get forms of the light manipulation. Investigations of methods

✉ Clodoaldo Valverde  
valverde@ueg.br

<sup>1</sup> Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, GO 75001-970, Brazil

<sup>2</sup> Universidade Paulista, Goiânia, GO 74845-090, Brazil

<sup>3</sup> Escola Superior Associada de Goiânia, Goiânia, GO 74840-090, Brazil

<sup>4</sup> Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO 74.690-900, Brazil

<sup>5</sup> Departamento de Física, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB 58.051-970, Brazil

and mainly materials have become important to the application of modern optics.

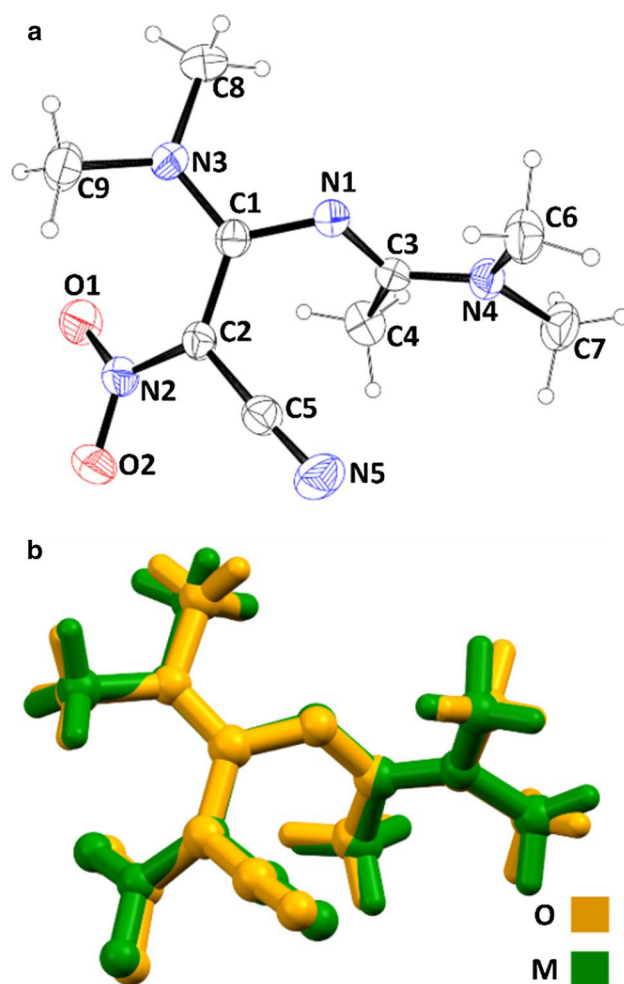
Calculations ‘ab initio’ have been used to obtain the structural properties of isolated molecules. However, when treating the case of organic crystals, we must take into account the effects of the surrounding molecules to reach a better description of the nonlinear optical properties (NLO) of materials in the solid state. This is due to the fact that molecules of organic crystals are usually very large, and the description of their properties requires the use of theoretical models representing in detail the structural and electrical properties of the crystalline environment in which the molecules are inserted [7–9]. Molecules with nonlinear optical properties are of great interest for applications integrated with optics and other fields of material science. For example, a convenient arrangement that adds a nonlinear crystal to hybrid systems can permit the use of its influence on the quantum states previously prepared in these devices. In this direction the Kerr effect ( $\chi^{(3)}$ ), among other nonlinear effects of higher order ( $\chi^{(5)}$ ), has been widely used in laboratories and cited in the literature [10–12].

Recently, a previous work using the technique of polarization here employed was proposed to estimate the nonlinear optical properties  $\chi^{(1)}$  and  $\chi^{(2)}$  of molecular crystals, with significant results in comparison with the experimental data [13]. In addition, alternative schemes that incorporate ingredients of (general/local) field theory have also been developed to estimate nonlinear optical properties of molecular crystals [14–18].

The electrical polarizabilities and hyperpolarizabilities characterize the degree of distortion of molecular electron cloud due to the influence of an external electric field, related to the dynamic electrical properties, respectively: optical effects such as refraction and absorption, and nonlinear optical effects. The determination of these properties is necessary for a deeper understanding of dispersion forces and long-range intermolecular induction. Calculations are motivated by the importance of these properties and the scarcity of experimental data. In this work, we study the NLO properties, in the static and dynamic cases, of the crystal (1E)-*N'*-[(E)-2-cyano-1-(dimethylamino)-2-nitrovinyl]-*N,N*-dimethyl-ethanimidamide (DMEI) of molecular formula  $C_9H_{15}N_5O_2$ , an enamine derivative with nonlinear optical properties—see Fig. 1.

## 2 Methodology

The method ‘supermolecule’ is used as an iterative process that simulates the polarization effect of the environment upon the molecule, affecting the electrical properties of the crystal. The results of the electrical properties of the asymmetric unit of the crystal are obtained by taking into



**Fig. 1** a The molecular structure of monoclinic (M) and orthorhombic (O) forms of  $C_9H_{15}N_5O_2$  (DMEI) with atomic numbering system. Displacement of ellipsoids is drawn at the 30 % probability level. The Hydrogen atoms are spheres with arbitrary radii; b comparison of the M and O structures with the R.M.S.D = 0.2315 and max  $d = 0.5631$  Å

account the influence of the polarization effect of surrounding molecules treated as point charges. This procedure is based on the fact that the dominant intermolecular interactions have electrostatic nature, taking into account the long-range electrostatic effects. The applicability of the supermolecule approach is supported by the rapid convergence of the crystalline dipole moment during the iterative process. In addition to the dipole moment ( $\mu$ ) of the linear polarizability ( $\alpha$ ) and the second hyperpolarizability ( $\gamma$ ), the molecules are also characterized by a first hyperpolarizability ( $\beta$ ). Now, as the molecule is a DMEI centrosymmetric, its first hyperpolarizability ( $\beta$ ) vanishes.

To implement this method, an experimental geometry of the asymmetric unit of DMEI was used. The effects of the DMEI packaging were considered by taking into account the nearest nuclear units, 499 molecules in the monoclinic

system (DMEI-M), wherein each unit cell contains four asymmetric units, and 999 molecules in the orthorhombic system (DMEI-O), with each unit cell containing eight asymmetrical units, treated as point charges in a setting of  $5 \times 5 \times 5$ . This configuration was used because it is the smallest among all those providing convergence of the electrical properties addressed in this work.

For calculations, the asymmetric unit DMEI was embedded in the distribution of point charges of the surrounding molecules. This incorporation of charges is represented by partial atomic charges of the MP2 approximation to calculate the dipole moment and linear polarizability, including the DFT for the second hyperpolarizability with the 6-311+G(d) basis set determined from an electrostatic assembly ChelpG. These charges were placed in the corresponding positions of the surrounding nuclear asymmetric units to the central unit, in an iterative process with atomic charges obtained from the calculation for each DMEI molecule. Another calculation was performed in the presence of electrostatic incorporation to obtain the new values of atomic charges, and this procedure was repeated until the convergence of electrical properties of the crystal is obtained.

The numerical evaluation employs the following definitions, e.g., the total dipole moment  $\mu$ ,

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}, \quad (1)$$

the linear average polarizability  $\alpha$ ,

$$\langle \alpha \rangle = \alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}), \quad (2)$$

and for the second average hyperpolarizability [19],

$$\langle \gamma \rangle = \gamma = \frac{1}{15} \sum_{ij=x,y,z} (\gamma_{ijj} + \gamma_{jij} + \gamma_{iji}). \quad (3)$$

The experimental quantity, the macroscopic linear parameter  $\chi^{(1)}$  of the crystals, can be estimated via the following relation

$$\chi_{ij}^{(1)} = \frac{\alpha_{ij}}{\epsilon_0 V}, \quad (4)$$

where  $V$  represents its volume, where the volume of the DMEI-M is  $1177.7 \text{ \AA}^3$  and of DMEI-O is  $2376 \text{ \AA}^3$ ; the components  $\alpha_{ij}$  ( $i, j$  standing for  $x, y, z$ ) of the linear polarizability are given in Table 3 (DMEI-M) and Table 4 (DMEI-O) and  $\epsilon_0$  ( $8.85418782 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ) is the vacuum permittivity. The experimental quantity, the third-order electric susceptibility  $\chi^{(3)}$ , is related to the second hyperpolarizability by the expression,

$$\chi^{(3)} = \frac{N}{V} \langle \gamma \rangle, \quad (5)$$

with  $N$  standing for the number of atoms in the unit cell. The value of  $\langle \gamma \rangle$  is given in Table 5 (DMEI-M) and Table 6 (DMEI-O).

## 2.1 Hirshfeld surface procedure

Important intermolecular interactions within the crystal structures of the DMEI-M and DMEI-O forms were identified via the analysis of their Hirshfeld surfaces (HS), which were calculated using the Crystal Explorer 3.1 [20, 21] by constraining these calculations on level DFT/6-311G(d,p) to experimental X-ray diffraction data (from single crystal M and powder O) via Tonto [22, 23]. The normalized contact distance  $d_{\text{norm}}$  is based in terms of  $d_i$  (the distance to the nearest nucleus internal to the surface) and  $d_e$  (the distance from the point to the nearest nucleus external to the surface) relative to van der Waals radii ( $r^{\text{vdw}}$ ) of the atoms Eq. (6) [24, 25]. The high resolution default of  $d_{\text{norm}}$  surfaces were mapped over the color scale ranging from  $-0.173 \text{ \AA}$  (red) to  $1.223 \text{ \AA}$  (blue) to DMEI-M and  $-0.200 \text{ \AA}$  (red) to  $1.232 \text{ \AA}$  (blue) to DMEI-O,

$$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdw}}}{r_i^{\text{vdw}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdw}}}{r_e^{\text{vdw}}}. \quad (6)$$

The 2D fingerprint plots, derived from the HS by plotting the fraction of points on the surface as a function of  $d_i$  versus  $d_e$ , provide a very informative graphical summary of the intermolecular contacts within the crystal [26], both made from the standard  $0.6\text{--}2.4 \text{ \AA}$  view of  $d_e$  versus  $d_i$ .

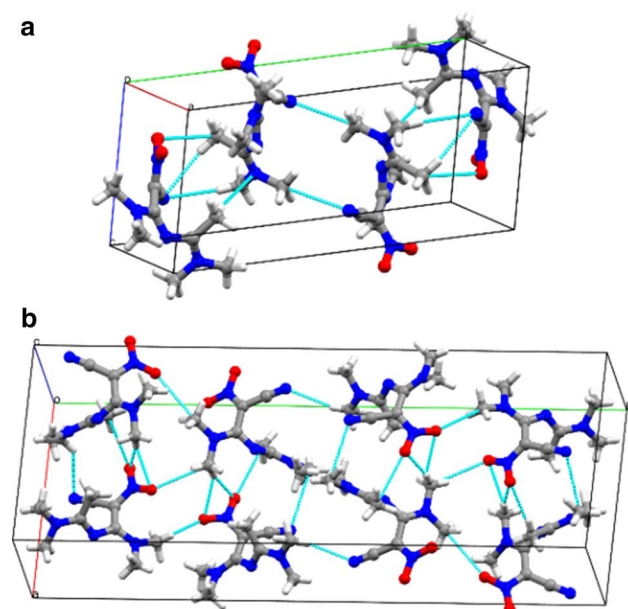
## 3 Results and discussion

### 3.1 Hirshfeld surface analysis

The molecular structure of DMEI and its two polymorphic modifications M and O (Fig. 1a) was previously reported by Tafeenko et al. [27], showing the differences between their packing features (Fig. 2a, b), but mainly around the value assumed by intermolecular  $-\text{CH}_3 \cdots \text{O}_2\text{N}$  contacts. A comparison via root mean square deviation (R.M.S.D) leads to the superposition of both M (green) and O (yellow), which assumes  $0.2315$  with maximum distance  $0.5631$ , allowed to check the differences on their backbone conformation (Fig. 1b) that takes place mostly on methyl groups (C6, C7, C8, and C9). It is important considering that in these data, M comes from single crystal diffraction, while O emerges from powder diffraction, which entails different accuracies among them.

The HS analysis was performed to identify important intermolecular interactions and their quantitative contributions to the stability of supramolecular assembly



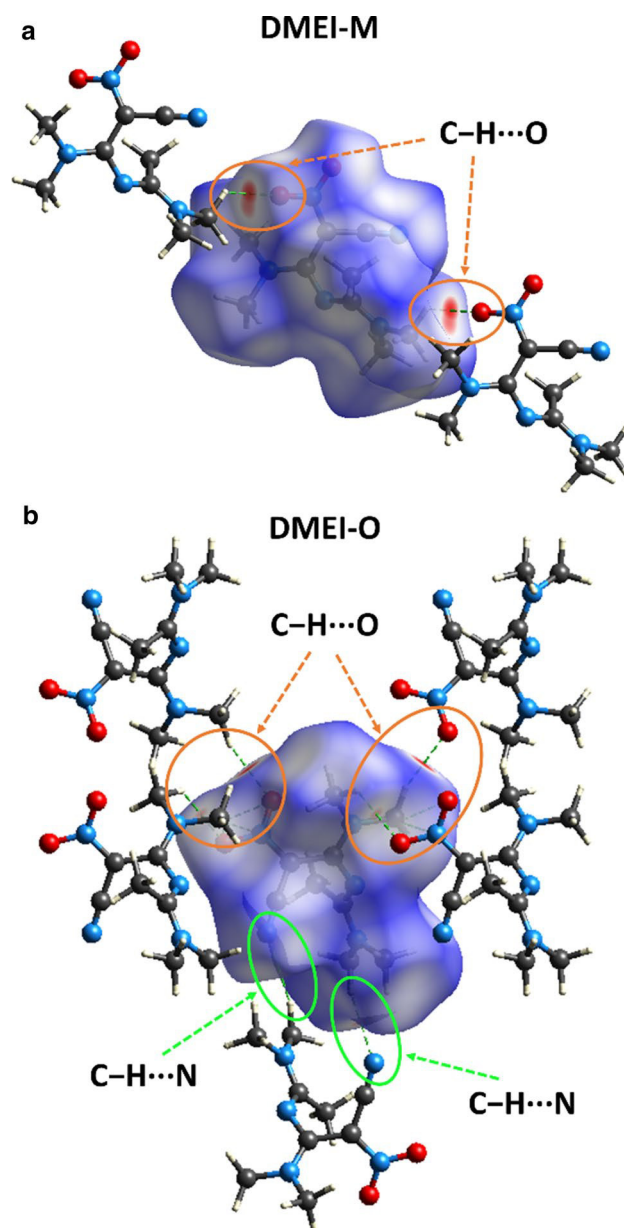


**Fig. 2** **a** Crystalline packing of DMEI-M. **b** Crystalline packing of DMEI-O

of DMEI-M and DMEI-O. Also, the analysis confirms the existence of weak hydrogen interactions previously uncovered by the authors on their description [27]. Figure 3a, b presents the  $d_{\text{norm}}$  map of DMEI-M and DMEI-O, respectively, with interaction areas (red) located on the O-atom of Nitro and H-atom of dimethylamino groups.

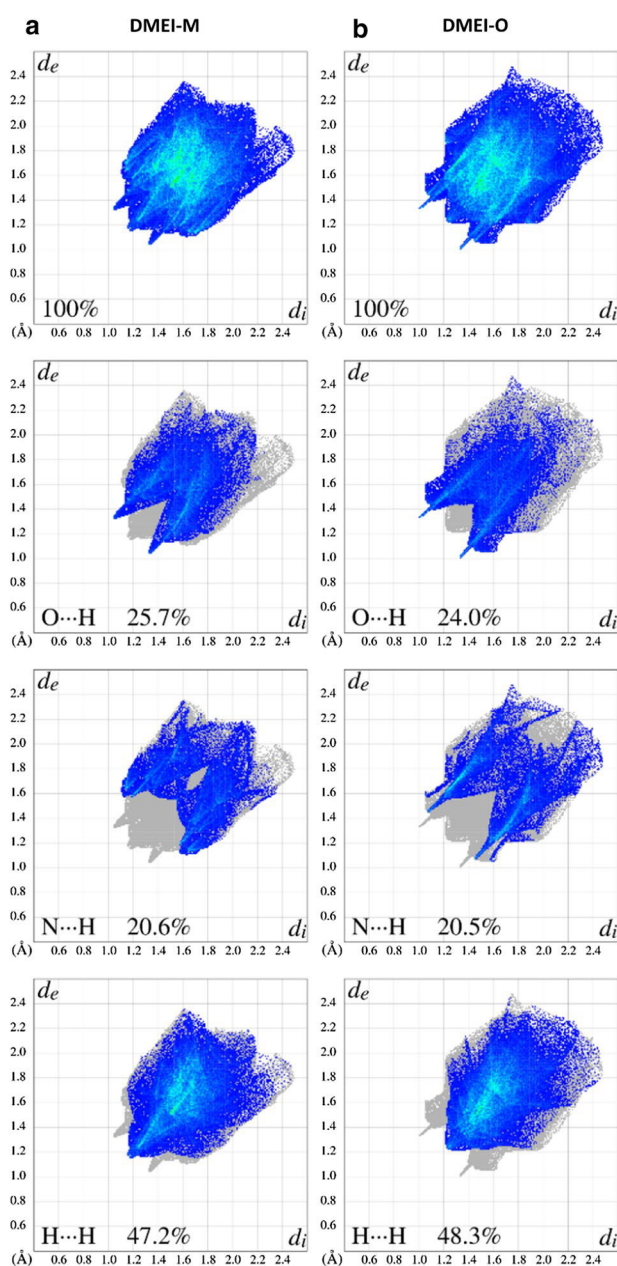
The associated  $d_e$  versus  $d_i$  fingerprint plots summarize the contributions of intermolecular contacts to the total HS area of both DMEI-M and DMEI-O (shown in Fig. 4). The intermolecular contacts that can be explored from these structures are the following: O...O, O...N, O...C, O...H, N...N, N...C, N...H, C...C, C...C, and H...H. The contacts O...O, O...N, O...C, N...N, N...C, and C...C showed no significant values to be discussed. However, the two peaks at  $d_i = d_e = 1.2\text{--}1.6$  Å are associated to O...H with 25.7 % of contacts and are attributed to C–H...O interactions of the DMEI-M. A bright blue region centered at  $d_i = d_e = 1.4\text{--}1.8$  Å is attributed to O...H and H...H contacts, observed due to the absence of aromatic rings.

The HS analysis of DMEI molecules shows the largest contributions from H...H type contacts, and the total contribution observed being 47.2 % (M) and 48.3 % (O) of total area. This is in accordance with the significant contribution of chemical groups with H-atom to formation of hydrophobic regions where various van der Waals contacts are formed. Noticeable contributions from C...H contacts are also observed, showing a percentage of M = 5.4 %; O = 5.7 % and of HS area, respectively.



**Fig. 3** **a** View down the b axis of  $d_{\text{norm}}$  surface from DMEI-M showing the C–H...O interaction areas; **b** view down the c axis of  $d_{\text{norm}}$  surface from DMEI-O showing the C–H...O and C–H...N interaction areas

While the N...H 20.6 % (M) and 20.5 % (O) are attributed to N–H...O interactions, mainly observed on O through  $d_{\text{norm}}$  surface. Comparing M with O, a very subtle difference on fingerprint can be observed, about the limits of contacts, on DMEI-O the contacts O...H and N...H take place until lower limits, the reverse occurring for H...H; however, such differences suggest that the orthorhombic supramolecular arrangement is more constrained than the monoclinic. Furthermore, differences observed on



**Fig. 4** **a** The fingerprint plot for DMEI-M: 100 % of contacts; O...H 25.7 %; N...H 20.6 %; and H...H 47.2 %. **b** The Fingerprint plot for DMEI-O: 100 % of contacts; O...H 25.7 %; N...H 20.6 %; and H...H 47.2 % produced from  $d_e$  and  $d_i$  function mapped in color showing the contribution of each type of interaction out of total interactions verified.  $d_e$ —distance from the surface to the nearest atom exterior to the surface;  $d_i$ —distance from the surface to the nearest atom interior to the surface

**Table 1** MP2/6-311+G(d) results for the components of the dipole moment (in D) as function of the iterative process for the molecule in the monoclinic system

	0	1	2	3	4	5
$\mu_x$	−1.40	−1.59	−1.58	−1.57	−1.56	−1.56
$\mu_y$	1.98	2.20	2.22	2.24	2.23	2.23
$\mu_z$	10.65	13.01	13.63	13.80	13.85	13.85
$\mu$	10.92	13.29	13.90	14.07	14.11	14.11

fingerprint confirm the usefulness of the HS for the study of polymorphs.

### 3.2 Computational studies

#### • Dipole moment

The applicability of the ‘supermolecule’ approach and electrostatic interaction is based on the rapid convergence of the dipole moment ( $\mu$ ) of the crystal over the iterative process of electronic polarization. This approach provides results for the dipole moment close to those of experiments [7]. The process begins with the atomic charges of the isolated molecule.

Using the 6-311+G(d) basis set, the components and magnitudes of the dipole moment and polarizability were calculated via the approximation using the MP2. The results obtained for the DMEI in the monoclinic system (DMEI-M) isolated and also in the presence of embedded charges are shown in Table 1.

The result of the dipole moment converges to 10.92D for the isolated DMEI-M and converges to 14.10D for the embedded DMEI-M, revealing that polarization effects contribute to an increase of 29.2 % compared with the result for the isolated DMEI-M. By establishing a comparative percentage between the result for components and those for isolated DMEI-M, one obtains a difference between  $\mu_x$  and  $\mu$  of 87.2 %. For the embedded DMEI-M, the difference between  $\mu_x$  and  $\mu$  is 89 %.

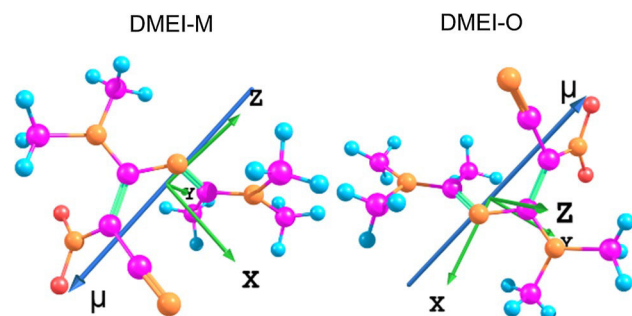
Analyzing the results for each component obtained for isolated DMEI-M in comparison with the embedded DMEI-M, one obtains a difference of 10.5 % for  $\mu_x$ , 11.6 % for  $\mu_y$ , and 23.2 % for  $\mu_z$ , showing the polarization effects exerting a greater influence on the component  $\mu_z$ . The components and the magnitude of the dipole moment, obtained for the DMEI in the orthorhombic system isolated (DMEI-O) and in the presence of incorporated charges using MP2 and the 6-311+G(d) basis set, are shown in Table 2.

The result of the dipole moment converges to 11.4D for the isolated DMEI-O and converges to 15.0D for the embedded DMEI-O, showing that the polarization effects contribute to an increase of 24 % compared to the result for the isolated DMEI-O.

By establishing a comparison between the components and the resultant of the isolated DMEI-O, one obtains a difference between  $\mu_x$  and  $\mu$  of 8.5 %,  $\mu_y$  and  $\mu$  of 87.4 %, and

**Table 2** MP2/6-311+G(d) results for the components of dipole moment (in D) as function of the iterative process for the molecule in the orthorhombic system

	0	1	2	3	4	5
$\mu_x$	10.47	12.91	13.62	13.79	13.86	13.87
$\mu_y$	-1.44	-1.03	-1.43	-1.08	-1.38	-1.11
$\mu_z$	-4.37	-5.27	-5.38	-5.48	-5.50	-5.51
$\mu$	11.44	14.0	14.71	14.90	14.98	14.97

**Fig. 5** Molecules DMEI-M and DMEI-O with the indications of the total dipole moments

and  $\mu_z$  and  $\mu$  of 61.8 %. For the embedded DMEI-O, these differences are, respectively, 7.5, 92.6, and 63.3 %, for  $\mu_x$ ,  $\mu_y$ , and  $\mu_z$ ; this shows that the component  $\mu_x$  exhibits the value closest to the total dipole moment  $\mu$ . Comparing the results for isolated DMEI-O with those for the embedded DMEI-O, for each component, one obtains the difference for  $\mu_x$  of 24.5 %, for  $\mu_y$  0.3 % and for  $\mu_z$  20.5 %, showing the polarization effects exerting the greater influence upon the component  $\mu_x$ . These results reveal that the electrostatic approach is advantageous, in view of the fast convergence of the iterative process. Figure 5 indicates the total dipole moment of the molecules DMEI-M and DMEI-O.

**Table 3** MP2/6-311+G(d) results for the linear polarizability (in  $10^{-24}$  esu) as function the number of iterations for the monoclinic system

	0	1	2	3	4	5
$\alpha_{xx}$	26.21	26.50	26.58	26.60	26.60	26.60
$\alpha_{xy}$	1.82	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71
$\alpha_{yy}$	16.50	16.42	16.42	16.42	16.42	16.42
$\alpha_{xz}$	2.70	3.17	3.30	3.34	3.34	3.35
$\alpha_{yz}$	0.78	0.58	0.52	0.51	0.51	0.51
$\alpha_{zz}$	24.76	24.85	24.91	24.93	24.93	24.93
$\alpha$	22.49	22.59	22.64	22.65	22.65	22.65

**Table 4** MP2/6-311+G(d) results for the linear polarizability (in  $10^{-24}$  esu) as function of the number of iterations for the DMEI-O

	0	1	2	3	4	5
$\alpha_{xx}$	22.81	22.37	22.33	22.29	22.3	22.3
$\alpha_{xy}$	-1.27	-1.49	-1.65	-1.60	-1.66	-1.62
$\alpha_{yy}$	25.9	26.51	26.68	26.7	26.72	26.72
$\alpha_{xz}$	-0.83	-0.60	-0.56	-0.54	-0.54	-0.53
$\alpha_{yz}$	3.05	2.9	2.92	2.91	2.93	2.91
$\alpha_{zz}$	18.73	18.73	18.72	18.72	18.72	18.72
$\alpha$	22.48	22.54	22.58	22.58	22.58	22.58

**Table 5** CAM-B3LYP/6-311+G(d) results for the second hyperpolarizability (in  $10^{-36}$  esu) as function of the number of iterations for the DMEI-M

	0	1	2	3	4	5
$\gamma_{xxxx}$	11.7	11.30	11.39	11.4	11.41	11.41
$\gamma_{yyyy}$	8.68	7.86	7.82	7.82	7.83	7.83
$\gamma_{zzzz}$	9.41	9.65	9.84	9.88	9.89	9.89
$\gamma_{xxyy}$	3.88	3.83	3.88	3.88	3.89	3.89
$\gamma_{xxzz}$	4.52	4.57	4.62	4.63	4.63	4.63
$\gamma_{yyzz}$	3.23	3.15	3.15	3.17	3.17	3.17
$\gamma$	10.61	10.38	10.47	10.49	10.50	10.50

**Table 6** CAM-B3LYP/6-311+G(d) results for the second hyperpolarizability (em  $10^{-36}$  esu) as function of the number of iterations for the DMEI-O

	0	1	2	3	4	5
$\gamma_{xxxx}$	13.78	15.31	15.35	15.46	15.39	15.45
$\gamma_{yyyy}$	11.04	11.20	11.12	11.26	11.15	11.24
$\gamma_{zzzz}$	11.91	11.57	11.40	11.39	11.39	11.39
$\gamma_{xxyy}$	2.84	2.67	2.60	2.67	2.61	2.66
$\gamma_{xxzz}$	3.98	3.42	3.34	3.34	3.33	3.33
$\gamma_{yyzz}$	4.18	4.51	4.58	4.56	4.58	4.57
$\gamma$	11.74	11.86	11.78	11.85	11.80	11.80

- Linear polarizability

The calculations of the linear polarizability were implemented in MP2 using the 6-311+G(d) basis set and taking into account five iterations. The iterative process of electronic polarization employed in the present work leads to results close to those found in experiments [13].

The results of MP2 approach with the 6-311+G(d) basis set for the average linear polarizability and for its components, obtained as function of the number of iterations for DMEI-M, are displayed in Table 3.

The result of the average linear polarizability for isolated DMEI-M is  $22.5 \times 10^{-24}$  esu and it converges to  $22.6 \times 10^{-24}$  esu with the incorporation of charges, which reveals the polarization effects contribution to a small increase of 0.7 % compared with the isolated DMEI-M. Highlighting only the dominant results, when establishing a comparative percentage of the components and the result of isolated DMEI-M, one obtains the differences between  $\alpha_{xy}$  and  $\alpha$  of 91.9 %,  $\alpha_{yz}$  and  $\alpha$  96.5 %. On the other hand, we find for the embedded DMEI-M the differences between  $\alpha_{xy}$  and  $\alpha$  92.4 %,  $\alpha_{yz}$  and  $\alpha$  97.7 %.

Analyzing the results obtained for the isolated DMEI-M in relation to the embedded DMEI-M, for each component, one obtains the dominant difference of 34 % for  $\alpha_{yz}$ ; hence, polarization effects exert a greater influence upon the component  $\alpha_{yz}$ . The results of MP2 approach with the 6-311+G(d) basis set for the average linear polarizability and the components of the linear polarizability obtained as function of the number of iterations for DMEI-O are displayed in Table 4.

The result of the average polarizability for the isolated DMEI-O is  $22.5 \times 10^{-24}$  esu and converges to  $22.6 \times 10^{-24}$  esu in the embedded DMEI-O, showing that the effect of the polarization is very small, of 0.7 % compared to the result for the isolated DMEI-O.

By establishing a comparative percentage between the components and the resultant value of  $\alpha$  of isolated DMEI-O, one obtains a difference between  $\alpha_{xy}$  and  $\alpha$  94.3 %,  $\alpha_{xz}$  and  $\alpha$  96.3 %, and  $\alpha_{yz}$  and  $\alpha$  86.4 %. On the other hand,

for the embedded DMEI-O the dominant differences occurs between  $\alpha_{xy}$  and  $\alpha$  92.8 %,  $\alpha_{xz}$  and  $\alpha$  97.6 %, showing that the component with the result closest to the average linear polarizability is  $\alpha_{xz}$ . Analyzing the results obtained for isolated DMEI-O and the embedded DMEI-O, for each component, one obtains the dominant difference 56.6 % for  $\alpha_{xz}$ , showing the polarization effects exerting a greater influence upon the component  $\alpha_{xz}$ .

The linear polarizability is used to express the ability of electron density to distort a molecular unit under the influence of weak external fields, such as the field generated by an electrical charge at short distances. The results of this study showed a small difference in the linear polarizability for DMEI-M and DMEI-O, which corresponds to molecules in which the electron density is very insensitive to disturbances of the electric field.

- Second hyperpolarizability

In this section, we discuss the results for the last electrical property of interest, the second hyperpolarizability. While the results for the electrical dipole moment ( $\mu$ ) and the linear polarizability ( $\alpha$ ) were gotten by MP2, the results for the second hyperpolarizability ( $\gamma$ ) were gotten only with DFT and the functional CAM-B3LYP using the 6-311+G(d) basis set.

The results of the DFT approach with the functional CAM-B3LYP/6-311+G(d) for the components of the second hyperpolarizability, obtained as functions of the number of iterations, are displayed in Table 5.

The result of the second average hyperpolarizability is  $10.6 \times 10^{-36}$  esu for the isolated DMEI-M and it converges to  $10.5 \times 10^{-36}$  esu for the embedded molecule, showing a small contribution of polarization effects, a reduction of 0.95 % compared to the result of isolated DMEI-M.

Establishing a comparative percentage between the components and the result of isolated DMEI-M, one finds the dominant differences between  $\gamma_{yyzz}$  and  $\gamma$  94.8 %,  $\gamma_{xxyy}$  and  $\gamma$  63.4 %, and  $\gamma_{xxzz}$  and  $\gamma$  57.4 %. For the embedded DMEI-M, the difference between  $\gamma_{yyzz}$  and  $\gamma$  69.81 %,  $\gamma_{xxyy}$  and  $\gamma$  62.9 %, and  $\gamma_{xxzz}$  and  $\gamma$  55.9 %, which show the component

**Table 7** CAM-B3LYP/6-311+G(d) results of components of the second hyperpolarizability

	$\omega = 0.0239$ a.u. $\lambda = 1907$ nm		$\omega = 0.0428$ a.u. $\lambda = 1064$ nm		$\omega = 0.08$ a.u. $\lambda = 569.5$ nm	
	$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$	$\langle \gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0) \rangle$	$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$	$\langle \gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0) \rangle$	$\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$	$\langle \gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0) \rangle$
<b>DMEI-M</b>						
Isolated	10.91	11.41	11.47	13.70	14.42	31.90
Embedded	10.80	11.30	11.36	13.50	14.16	1439.95
<b>DMEI-O</b>						
Isolated	12.11	12.73	12.80	15.67	16.65	39.12
Embedded	12.19	12.76	12.82	15.20	15.94	2368.80

Results are in  $10^{-36}$  esu

$\gamma_{xxxx}$  having the closest value of the average second hyperpolarizability  $\gamma$ .

Analyzing the results obtained for each component, for isolated DMEI-M in comparison with the embedded DMEI-M, one obtains the dominant difference for  $\gamma_{yyyy}$  10.8 %; hence, the component  $\gamma_{yyyy}$  suffers the greater influence from polarization effects. The results of the DFT approach for the DMEI-O with the functional CAM-B3LYP/6-311+G(d) for the resultant and the components of the second hyperpolarizability, obtained as a function of the number of iterations, are shown in Table 6.

The result of the second average hyperpolarizability is  $11.7 \times 10^{-36}$  esu for the isolated DMEI-O and it converges to  $11.8 \times 10^{-36}$  esu for the embedded molecule, showing a small contribution of polarization effects: an increase of 0.51 % compared to the result for the isolated DMEI-O.

Establishing a comparative percentage between the components and the average second hyperpolarizability  $\gamma$  for the isolated DMEI-O, one gets the dominant differences between  $\gamma_{xxyy}$  and  $\gamma$  75.8 %,  $\gamma_{xxzz}$  and  $\gamma$  66.1 %, and  $\gamma_{yyzz}$  and  $\gamma$  64.4 %. For embedded DMEI-O one finds the dominant differences between  $\gamma_{yyzz}$  and  $\gamma$  97.4 %,  $\gamma_{xxyy}$  and  $\gamma$  62.9 %, and  $\gamma_{xxzz}$  and  $\gamma$  55.9 %, showing the component  $\gamma_{zzzz}$  having the value closest to the average second hyperpolarizability  $\gamma$ , see Table 6.

Comparing the results for each component with the average second hyperpolarizability  $\gamma$ , obtained for isolated DMEI-O and the embedded DMEI-O, one obtains the dominant differences for  $\gamma_{xxzz}$  19.5 % and  $\gamma_{xxxx}$  10.8 %, showing that the polarization effects wield the greatest influence on the component  $\gamma_{xxzz}$ .

The computational results for the second hyperpolarizability show this molecule exhibiting nonzero values, which implies a microscopic behavior of third order. As these molecules are center symmetric, the second hyperpolarizability is the most important result because it is responsible for the change of the refractive index of the medium with the intensity of the incident light; this constitutes a nonlinear effect exhibited by molecules under the action of intense electric fields.

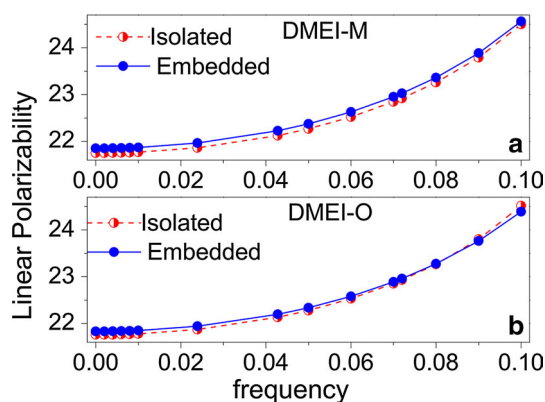
#### 4 Dynamic effects of the second hyperpolarizability

The dependency of the second hyperpolarizability to the vibrational frequency and the dynamic effects of linear polarizability is presented in this section. The second hyperpolarizability  $\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$  and  $\langle \gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0) \rangle$  of both isolated and embedded DMEI-M and DMEI-O for the three frequency patterns:  $\omega = 0.0239$  a.u.,  $\omega = 0.0428$  a.u., and  $\omega = 0.08$  a.u. are shown in Table 7. When comparing the value of the second hyperpolarizability for the isolated molecule DMEI-M in the static case  $\gamma(0; 0, 0, 0)$ , with the dynamic cases  $\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$  and  $\langle \gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0) \rangle$ , for values of frequency in the range 0.0239–0.0428 a.u., one finds an increase of 2.83–8.11 % and [7.54–29.12 %]. Meanwhile, the results for the embedded molecule are 2.86–7.62 % and [7.62–28.57 %], as shown in Table 7.

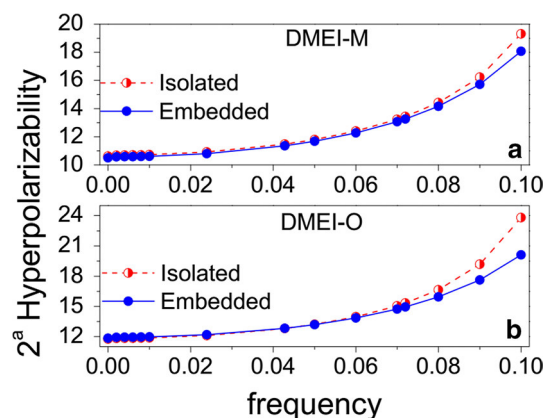
The greatest value of the second hyperpolarizability  $\langle \gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0) \rangle$  was found for the frequency  $\omega = 0.08$  a.u.; this value shows a larger increase, greater than 4400 %, when we compare the embedded molecule and the isolated one for the same frequency; this difference increases and exceeds 13,400 % if we compare the embedded molecule (0.08 a.u.) with itself in the static case.

In the case of the molecule DMEI-O, the behavior of the second hyperpolarizability  $\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$  and  $\langle \gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0) \rangle$ , when compared to the isolated molecule in the static case  $\gamma(0; 0, 0, 0)$  for the following values of frequencies 0.0239–0.0428 a.u., one observes increases of 3.15–9.03 % and [8.43–33.48 %] when compared with the embedded molecule, given by 3.31–8.47 % and [8.14–28.81 %], see Table 7.

The greatest value of the second hyperpolarizability  $\langle \gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0) \rangle$  was found for the frequency  $\omega = 0.08$  a.u.; it shows a larger increase, exceeding 5900 % when we compare the isolated and embedded molecules in the same frequency; the difference increases and surpass 19,900 % if we compare the embedded molecule (0.08 a.u.) and itself in the static case.



**Fig. 6** Dynamic evolution of the calculated values of the linear polarizability (in  $10^{-24}$  esu) of DMEI-M and DMEI-O with respective values of frequencies



**Fig. 7** Dynamic evolution of the calculated values of the second hyperpolarizability ( $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ ) (in  $10^{-36}$  esu) of DMEI-M and DMEI-O with respective values of frequencies

The dispersion curves of the linear polarizability for the isolated molecule and the embedded molecule are shown in Fig. 6a DMEI-M and Fig. 6b DMEI-O. In both figures, the linear polarizability shows similar behavior as a function of frequency; the same behavior occurs for the second hyperpolarizability, as shown in Fig. 7a standing for DMEI-M and Fig. 7b for DMEI-O.

## 5 Conclusion

In this work, we have used the ‘supermolecule’ model in an iterative process to simulate the effect of the polarized medium upon the electrical properties of the crystal. The results were obtained and compared with the values of total electric dipole moment of the linear polarizability and the second hyperpolarizability of the DMEI-M and DMEI-O molecules for both cases: for the isolated molecule and the

embedded molecule. The model and the approach furnish values of the mentioned properties that are close to those of the experiments. It is also worth mentioning that other (structural) factors can affect the crystalline environment, with relevant influences upon the NLO crystal, including the calculations. Unfortunately, for the second hyperpolarizability there is no available experimental results yet for a comparison. The present results for second hyperpolarizability are important to the community in this area: the knowledge of the optical properties of the materials may stimulate the advance and manipulation of optics devices. The computational results of the second hyperpolarizability show the molecule exhibiting these properties with significant values, which implies microscopic behavior of third order. To highlight one of the interesting results emerging from these calculations, we mention the increase in the second hyperpolarizability  $\langle \gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0) \rangle$  more than 13,400 % to DMEI-M molecule and 19,900 % to DMEI-O molecule (Table 7), compared with the value obtained in the static case. We hope that, in addition to others, such interesting dynamic properties exhibited by this kind of organic crystal can motivate the researchers involved with modern photonic devices.

**Acknowledgments** The authors would like to thank the following Brazilian agencies for financial support: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), and Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG).

## References

1. Champagne IT, Bishop DM (2003) Calculations of nonlinear optical properties for the solid state. *Adv Chem Phys* 126:41
2. Chemla D, Zyss J (1987) *Nonlinear, optical properties of organic molecules and crystals*, 1st edn. Academic Press, New York
3. Ferretti S, Savona V, Gerace D (2013) Optimal antibunching in passive photonic devices based on coupled nonlinear resonators. *New J Phys* 15:025012
4. Xu X-W, Li Y-J (2013) Antibunching photons in a cavity coupled to an optomechanical system. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 46(3):35502
5. Xu X-W, Li Y (2014) Tunable photon statistics in weakly nonlinear photonic molecules. *Phys Rev A* 90(4):43822
6. Zhang W, Yu Z, Liu Y, Peng Y (2014) Optimal photon antibunching in a quantum-dot-bimodal-cavity system. *Phys Rev A* 89(4):43832
7. Fonseca TL, Sabino JR, Castro MA, Georg HC (2010) A theoretical investigation of electric properties of L-arginine phosphate monohydrate including environment polarization effects. *J Chem Phys* 133(14):1–8
8. Castro AN, Almeida LR, Anjos MM, Oliveira GR, Napolitano HB, Valverde C, Baseia B (2016) Theoretical study on the third-order nonlinear optical properties and structural characterization of 3-acetyl-6-Bromocoumarin. *Chem Phys Lett* 653:122–130
9. Vaz WF, Custodio JMF, Silveira RG, Castro AN, Campos CEM, Anjos MM, Oliveira GR, Valverde C, Baseia B, Napolitano HB (2016) Synthesis, characterization, and third-order nonlinear

- optical properties of a new neolignane analogue. *RSC Adv* 6(82):79215–79227
- Béjot P, Cormier E, Hertz E, Lavorel B, Kasparian J, Wolf J-P, Faucher O (2013) High-field quantum calculation reveals time-dependent negative Kerr contribution. *Phys Rev Lett* 110(4):43902
  - Köhler C, Guichard R, Lorin E, Chelkowski S, Bandrauk AD, Bergé L, Skupin S (2013) Saturation of the nonlinear refractive index in atomic gases. *Phys Rev A* 87(4):43811
  - Wahlstrand JK, Cheng Y-H, Chen Y-H, Milchberg HM (2011) Optical nonlinearity in Ar and N<sub>2</sub> near the ionization threshold. *Phys Rev Lett* 107(10):103901
  - Santos OL, Fonseca TL, Sabino JR, Georg HC, Castro MA (2015) Polarization effects on the electric properties of urea and thiourea molecules in solid phase. *J Chem Phys* 143(23):234503
  - Seidler T, Champagne B (2015) Which charge definition for describing the crystal polarizing field and the  $\chi$  (1) and  $\chi$  (2) of organic crystals? *Phys Chem Chem Phys* 17(29):19546–19556
  - Seidler T, Stadnicka K, Champagne B (2014) Evaluation of the linear and second-order NLO properties of molecular crystals within the local field theory: electron correlation effects, choice of XC functional, ZPVA contributions, and impact of the geometry in the case of 2-methyl-4-nitroaniline. *J Chem Theory Comput* 10(5):2114–2124
  - Seidler T, Stadnicka K, Champagne B (2014) Second-order nonlinear optical susceptibilities and refractive indices of organic crystals from a multiscale numerical simulation approach. *Adv Opt Mater* 2(10):1000–1006
  - Seidler T, Stadnicka K, Champagne B (2013) Investigation of the linear and second-order nonlinear optical properties of molecular crystals within the local field theory. *J Chem Phys* 139(11):114105
  - Seidler T, Stadnicka K, Champagne B (2014) Linear and second-order nonlinear optical properties of ionic organic crystals. *J Chem Phys* 141(10):104109
  - Kongsted J, Osted A, Mikkelsen KV, Christiansen O (2004) Second harmonic generation second hyperpolarizability of water calculated using the combined coupled cluster dielectric continuum or different molecular mechanics methods. *J Chem Phys* 120(8):3787–3798
  - Jayatilaka D, Wolff SK, Grimwood DJ, McKinnon JJ, Spackman MA (2006) CrystalExplorer: a tool for displaying Hirshfeld surfaces and visualising intermolecular interactions in molecular crystals. *Acta Crystallogr Sect A* 62(a1):s90
  - Wolff SK, Grimwood DJ, McKinnon JJ, Turner MJ, Jayatilaka D, Spackman MA (2012) CrystalExplorer (Version 3.1). University of Western Australia
  - Jayatilaka D, Grimwood DJ (2003) In: Sloot PMA, Abramson D, Bogdanov AV, Gorbachev YE, Dongarra JJ, Zomaya AY (eds) Proceedings, Part IV computational science: ICCS 2003—international conference, Melbourne, Australia and St. Petersburg, Russia, 2–4 June 2003. Springer, Berlin, pp 142–151
  - Jayatilaka D, Grimwood DJ, Lee A, Lemay A, Russel AJ, Taylor C, Wolff SK, Cassam-Chenai, Whitton A (2005) TONTO—a system for computational chemistry
  - Spackman MA, Jayatilaka D (2009) Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm* 11(1):19–32
  - McKinnon JJ, Spackman MA, Mitchell AS (2004) Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. *Acta Crystallogr Sect B* 60:627
  - Spackman MA, McKinnon JJ (2002) Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm* 4(66):378–392
  - Tafeenko VA, Chernyshev VV, Yatsenko AV, Makarov VA, Sonneveld EJ, Peschar R, Schenk H (2003) Intermolecular –CH<sub>3</sub>...O<sub>2</sub>N- contacts in two polymorphic modifications of (1E)-N'-[(E)-2-cyano-1-(dimethylamino)-2-nitrovinyl]-N, N-dimethylthanimidamide. *Acta Crystallogr Sect B* 59(4):492–497