

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

RAPHAEL FERNANDES LIGÓRIO

EFEITOS DE CAMPO CRISTALINO NAS PROPRIEDADES
ÓPTICAS LINEARES DE MATERIAIS MOLECULARES: SOB A
PERSPECTIVA DE ÁTOMOS E BLOCOS CONSTRUTORES
ORGÂNICOS

BELO HORIZONTE
2021

UFMG/ICEx/DQ. 1446

D. 787

RAPHAEL FERNANDES LIGÓRIO

EFEITOS DE CAMPO CRISTALINO NAS PROPRIEDADES
ÓPTICAS LINEARES DE MATERIAIS MOLECULARES: SOB A
PERSPECTIVA DE ÁTOMOS E BLOCOS CONSTRUTORES
ORGÂNICOS

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DO INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM QUÍMICA

ORIENTADOR: LEONARDO HUMBERTO REZENDE DOS SANTOS

BELO HORIZONTE

2021

Ficha Catalográfica

L726e Ligório, Raphael Fernandes
2021 Efeitos de campo cristalino nas propriedades
D ópticas lineares de materiais moleculares
[manuscrito]: sob a perspectiva de átomos e blocos
construtores orgânicos / Raphael Fernandes Ligório.
2021.

[131] f. : il.

Orientador: Leonardo Humberto Rezende dos Santos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.

Bibliografia: f. 85-90.

Inclui anexos: f.91-[131].

1. Química inorgânica - Teses. 2. Cristais
moleculares - Teses. 3. Funcionais de densidade -
Teses. 4. Cristais - Propriedades ópticas - Teses. 5.
Estereoquímica - Teses. I. Santos, Leonardo Humberto
Rezende dos, Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Efeitos de Campo Cristalino Nas Propriedades Ópticas Lineares de Materiais Moleculares: Sob A Perspectiva de Átomos e Blocos Construtores Orgânicos"

Raphael Fernandes Ligório

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Leonardo Humberto Rezende dos Santos - Orientador
UFMG

Prof. Heitor Avelino de Abreu
UFMG

Prof. Gabriel Heerdt
UFMG

Belo Horizonte, 17 de maio de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Gabriel Heerdt, Professor do Magistério Superior**, em 17/05/2021, às 17:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leonardo Humberto Rezende dos Santos, Professor do Magistério Superior**, em 17/05/2021, às 17:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Heitor Avelino de Abreu, Professor do Magistério Superior**, em 17/05/2021, às 17:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0720334** e o código CRC **24CAE67B**.

Para Regina

AGRADECIMENTOS

Em um país em que se ataca cada dia mais os professores, em que as políticas públicas são voltadas para um lado obscurantista anti-ciência e em que há forte motivação para desvalorizar e exterminar as universidades públicas, o mínimo é agradecer aos mestres e doutores que já passaram pela minha trajetória até aqui. Foram graças a eles, desde antes de iniciar minha jornada na Química, propriamente dita, que sempre fui motivado a questionar, perguntar e procurar por respostas, mesmo que só encontrando mais perguntas. É exatamente este sentimento de incompletude que torna a ciência grandiosa; não há espaços para dogmas infundados sem apresentação de fatos. Gostaria de deixar, então, o meu mais profundo agradecimento e, de certa forma, solidariedade. Vocês mudam o mundo!

Agradeço ao meu orientador, Leonardo, pela precisa supervisão e pela incrível motivação e conhecimento. Agradeço à professora Anna pela disponibilização da estrutura para realização dos cálculos.

Agradeço à minha família, especialmente minha mãe, Regina, por todos os incentivos. Este trabalho é dedicado à você. Cada um de vocês Regina, Luna, Ivana, Vany e João compõe não só este trabalho junto a mim, mas são partes do que sou como químico e como pessoa.

Agradeço aos meus amigos, meus mais fieis companheiros, por estarem comigo em momentos simples e complicados, por me ouvirem falar de Química numa mesa de bar e por me apoiarem sempre. Lucas, Marina, Thais, Túlio, Nayara, este trabalho também é de vocês.

Ah, Natália, você merece um parágrafo só seu. Quantas vezes já nos despedimos saindo do DQ, pensando ser a última vez? Quantas vezes já colocamos termodinâmica na vida? Quantas vezes pensamos igual sobre a ciência? Essas respostas tendem a algo grande, exatamente como você é. Pequena, cerca de 1,5m de altura, mas grandiosa. Você foi uma das poucas coisas que a Química me deu e que são insubstituíveis; este trabalho é nosso.

Por fim, agradeço ao CNPq pela concessão de bolsa de estudos.

*Os ventos do norte
Não movem moinhos*

RESUMO

A fim de projetar racionalmente novos materiais moleculares com propriedades ópticas lineares desejáveis, tais como índice de refração ou birrefringência, foi investigado como a polarizabilidade atômica e de grupos funcionais de moléculas prototípicas respondem aos efeitos de campo cristalino. Ao construir agregados finitos de ureia, ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato, e particionando a densidade eletrônica do agregado, usando a teoria quântica de átomos em moléculas, podem-se extrair os átomos e grupos funcionais e estimar o aumento de polarizabilidade em relação aos valores calculados para moléculas isoladas. A polarizabilidade isotrópica e a anisotropia dos grupos funcionais foi utilizada na compreensão das contribuições de tais grupos para as propriedades ópticas nesses sistemas modelo; o que pode ajudar o químico sintético a fabricar materiais eficientes. Esta análise é complementada por um ranqueamento das polarizabilidades dos grupos funcionais calculadas a partir de trinta funcionais DFT em fase gasosa, bem como comparando os resultados de índice de refração obtidos a partir de um gás orientado, com aqueles obtidos sob condições periódicas de contorno ou experimentais, quando possível. Estimaram-se ainda as propriedades ópticas das moléculas e dos grupos funcionais nos agregados finitos a partir de um modelo clássico de interação eletrostática baseado nos momentos de dipolo atômicos. Ainda, a fim de mostrar extensivamente a eficiência do modelo clássico em reproduzir os resultados opto-eletrônicos de cálculos puramente quânticos, utilizaram-se agregados de butano, benzeno, piridazina, m-nitrofenol e p-nitrofenol, além de blocos construtores covalentemente ligados, isto é, polímeros verdadeiros. Com isto, o modelo clássico se mostrou eficiente em diversos tipos de ambientes químicos, dos mais fracamente ligados, como aqueles que apresentam somente interações dispersivas e também daqueles fortemente conectados, como o caso de ligações covalentes.

Palavras-chave: Engenharia de cristais, Polarizabilidades, Grupos funcionais

ABSTRACT

In order to rationally design new molecular materials with desirable linear optical properties, such as refractive index or birefringence, it was investigated how atomic and functional-group polarizability tensors of prototypical molecules respond to crystal field effects. By building finite aggregates of urea, succinic acid, p-nitroaniline, 4-mercaptopyridine or methylbenzoate, and by partitioning the cluster electronic density using quantum theory of atoms in molecules, it was possible to extract atoms and functional groups from the aggregates and estimate their polarizability enhancements with respect to values calculated for molecules in isolation. The isotropic polarizability and its anisotropy for the molecular building blocks are used to understand the functional-group sources of optical properties in these model systems, which could help the synthetic chemist to fabricate efficient materials. This analysis is complemented by benchmarking density functionals for atomic distributed polarizabilities in gas phase, by comparing the results with refractive-index calculations under periodic boundary conditions, and by estimating functional-group optical properties from a classical electrostatic atom dipole interaction model. In order to show extensively the efficiency of the classical model in reproducing the optoelectronic results of purely quantum calculations, it was used aggregates of butane, benzene, pyridazine, m-nitrophenol and p-nitrophenol, besides truly polymeric chains built from covalently connected building blocks. Herewith, the classical model proved to be efficient in several types of chemical environments, from the most weakly connected, such as those that present only dispersive interactions and also those strongly linked, as the case of covalent bonds.

Keywords: Crystal engineering, Polarizability, Functional groups

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – polarizabilidades moleculares (u.a.) da ureia, ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato calculadas utilizando diferentes níveis de cálculo *ab initio* e funções de base. Em roxo, α_{11} ; em cinza α_{22} ; em amarelo α_{33} e em laranja α_{iso} 52
- Figura 2 – energia de correlação eletrônica (u.a.) da ureia, ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato para MP2, CISD e CCSD utilizando as funções de base cc-pVDZ e aug-cc-pVDZ 53
- Figura 3 – polarizabilidades (u.a.) dos grupos funcionais do ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato calculadas utilizando diferentes níveis de cálculo *ab initio* e funções de base. Em roxo, α_{11} ; em cinza α_{22} ; em amarelo α_{33} , em laranja α_{iso} e em verde $\Delta\alpha$ 54
- Figura 4 – energias obtidas a partir de cálculos DFT/aug-cc-pVDZ utilizando diferentes funcionais para ureia, ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato. Os conjuntos de funcionais, da esquerda para a direita, em roxo, LDA; em azul claro, GGA; em cinza, m-GGA; em amarelo, h-GGA; em verde, hm-GGA e em rosa: lc-GGA. Em laranja, a referência 57
- Figura 5 – polarizabilidades moleculares obtidas a partir de cálculos DFT/aug-cc-pVDZ utilizando diferentes funcionais para ureia, ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato. Os conjuntos de funcionais, da esquerda para a direita, em roxo, LDA; em azul claro, GGA; em cinza, m-GGA; em amarelo, h-GGA; em verde, hm-GGA e em rosa: lc-GGA. Em laranja, a referência 58
- Figura 6 – polarizabilidades dos grupos funcionais do ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato obtidas a partir de cálculos DFT/aug-cc-pVDZ. Os conjuntos de funcionais, da esquerda para a direita, em roxo, LDA; em azul claro, GGA; em cinza, m-GGA; em amarelo, h-GGA; em verde, hm-GGA e em rosa: lc-GGA. Em laranja, a referência 60

Figura 7 – tensores de polarizabilidade atômicos da ureia, ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato calculados a partir do cálculo M06-HF/aug-cc-pVDZ	61
Figura 8 – tensores de polarizabilidade atômicos das moléculas aromáticas p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato obtidos com CCSD/aug-cc-pVDZ, a esquerda e DFT/M06-HF-aug-cc-pVDZ, a direita	62
Figura 9 – tensores de polarizabilidade atômicos dos agregados calculados a partir do cálculo M06-HF/aug-cc-pVDZ	66
Figura 10 – polarizabilidades diagonalizadas (u.a.) da ureia, ácido succínico, p-nitroanilina, metilbenzoato e 4-mercaptopiridina calculadas pelo particionamento da densidade eletrônica (linha cheia) e calculadas pelo modelo de interação eletrostática ADIM (linha tracejada). Em marrom, α_{33} , em verde α_{22} e em azul α_{11}	75
Figura 11 – polarizabilidades diagonalizadas (u.a.) de grupos funcionais do ácido succínico, p-nitroanilina, metilbenzoato e 4-mercaptopiridina calculadas pelo particionamento da densidade eletrônica (linha cheia) e calculadas pelo modelo de interação eletrostática ADIM (linha tracejada). Em marrom, α_{33} , em verde α_{22} e em azul α_{11}	76
Figura 12 – Polarizabilidades atômicas para agregados de três moléculas calculados com M06-HF/aug-cc-pVDZ	78
Figura 13 – desvio percentual das componentes principais, isotropia e anisotropia das moléculas centrais de cada agregado de butano, benzeno, piridazina, -m e -p nitrofenol, comparando ADIM em relação ao cálculo totalmente quântico baseado em TQAM	79
Figura 14 – mapas de potencial eletrostático (em u.a.) sobrepostos sobre a superfície de isodensidade (0,01 u.a.) da molécula isolada e das moléculas centrais estimadas por ADIM e com cálculos puramente quânticos baseados em TQAM dos respectivos agregados de piridazina, m-nitrofenol e p-nitrofenol	80

Figura 15 – polarizabilidades atômicas para o bis(feniletinil)antraceno e L-leucilglicilglicina. Na esquerda, fragmentos utilizados para construção da molécula, no meio o cálculo quântico (TQAM) de toda a molécula utilizando-se do nível de cálculo M06-HF/aug-cc-pVDZ e na direita ADIM	81
Figura 16 – componentes principais dos tensores de polarizabilidade moleculares do poliaromático (esquerda) e tripeptídeo (direita). Em cinza, junção dos fragmentos sem interação; em laranja, ADIM e em azul cálculo totalmente quântico (TQAM)	83
Figura 17 – mapas de potencial eletrostático (u.a.) sobre a superfície de isodensidade em 0,01 u.a. para o tripeptídeo calculadas a partir de ADIM e TQAM. A diferença QTAM-ADIM enfatiza os maiores erros presentes nas ligações peptídicas	83

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – energias dos orbitais HOMO e LUMO (u.a.) e polarizabilidade isotrópica (u.a.) para ureia, ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato calculadas com HF utilizando diferentes funções de base 50
- Tabela 2 – polarizabilidades isotrópicas dos grupos funcionais (u.a.) ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato obtidas a partir de cálculos DFT/aug-cc-pVDZ utilizando diferentes funcionais 59
- Tabela 3 – polarizabilidades atômicas (u.a.) para a 4-mercaptopiridina utilizando CCSD, M06-HF e M06-2X 63
- Tabela 4 – polarizabilidades diagonalizadas (u.a.) para a molécula central de cada agregado, calculado com M06-HF/aug-cc-pVDZ e os índices de refração ao longo dos eixos principais calculados utilizando o modelo de gás orientado. O volume molecular é definido usando uma superfície de isodensidade a 0,001 u.a.. Cálculos periódicos (CPC) foram feitos com B3LYP/cc-pVDZ 69
- Tabela 5 – polarizabilidades diagonalizadas (u.a.) para os grupos funcionais calculadas com M06-HF/aug-cc-pVDZ. Percentual de aumento (%A) é dado em relação ao monômero 70
- Tabela 6 – índices de refração em relação aos eixos principais obtidos para a ureia utilizando condições periódicas de contorno 70
- Tabela 7 – momento de dipolo e componentes principais do tensor de polarizabilidade (em u.a.) para butano, benzeno, piridazina, -m e -p nitrofenol isolados e central do respectivo trímero, calculada com ADIM e totalmente quântico (utilizando o nível de cálculo M06-HF/aug-cc-pVDZ) particionado com TQAM. O volume molecular (também em u.a.) é definido utilizando a superfície de isodensidade em 0,001 u.a. 78
- Tabela 8 – momentos de dipolo e principais componentes do tensor de polarizabilidade (em u.a.) dos fragmentos somados e a partir das perturbações clássicas (ADIM) e quânticas (TQAM, M06-HF/aug-cc-pVDZ). Volume molecular (em u.a.) foi definido a partir da superfície de isodensidade em 0,001 u.a. . . 82

Tabela 9 – energias e polarizabilidades (u.a.) obtidas a partir de cálculos <i>ab initio</i> utilizando diferentes níveis de cálculo para ureia e ácido succínico	93
Tabela 10 – energias e polarizabilidades (u.a.) obtidas a partir de cálculos <i>ab initio</i> utilizando diferentes níveis de cálculo para p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato	94
Tabela 11 – polarizabilidades (u.a.) obtidas a partir de cálculos <i>ab initio</i> utilizando diferentes níveis de cálculo para $-NO_2$ e $-NH_2$	95
Tabela 12 – polarizabilidades (u.a.) obtidas a partir de cálculos <i>ab initio</i> utilizando diferentes níveis de cálculo para $-S$ e $-COOH$ e $-COO-$	96
Tabela 13 – energias e polarizabilidades (u.a.) da ureia e ácido succínico obtidas a partir de cálculos DFT/aug-cc-pVDZ utilizando diferentes funcionais	97
Tabela 14 – energias e polarizabilidades (u.a.) da p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato obtidas a partir de cálculos DFT/aug-cc-pVDZ utilizando diferentes funcionais	98
Tabela 15 – polarizabilidades atômicas (u.a.) calculadas com M06-HF/aug-cc-pVDZ para ureia e ácido succínico	99
Tabela 16 – polarizabilidades atômicas (u.a.) calculadas com M06-HF/aug-cc-pVDZ para p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato	100
Tabela 17 – polarizabilidades moleculares (u.a.) da ureia, ácido succínico, p-nitroanilina, metilbenzoato e 4-mercaptopiridina obtidas a partir do cálculo eletrostático considerando os átomos da molécula central e: 1 - os átomos das vizinhanças (ADIM); 2 - a molécula inteira da vizinhança com o momento de dipolo total posicionado no centro de massas das respectivas moléculas (MDIM)	101
Tabela 18 – polarizabilidades dos grupos funcionais (u.a.) do ácido succínico, p-nitroanilina, metilbenzoato e 4-mercaptopiridina obtidas a partir do cálculo eletrostático considerando os átomos da molécula central e: 1 - os átomos das vizinhanças (ADIM); 2 - a molécula inteira da vizinhança com o momento de dipolo total posicionado no centro de massas das respectivas moléculas (MDIM)	102

Tabela 19 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) da ureia isolada, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons	103
Tabela 20 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) do ácido succínico isolado, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons	104
Tabela 21 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) da p-nitroanilina isolada, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons	104
Tabela 22 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) da 4-mercaptopiridina isolada, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons	105
Tabela 23 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) do metilbenzoato isolado, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons	105
Tabela 24 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) do butano isolado, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons	106

Tabela 25 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) do benzeno isolado, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons	106
Tabela 26 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) da piridazina isolada, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons	107
Tabela 27 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) do m-nitrofenol isolado, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons	107
Tabela 28 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) do p-nitrofenol isolado, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons	108
Tabela 29 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) dos fragmentos isolados (saturados com hidrogênio) que compõe o tripeptídeo, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons	109
Tabela 30 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) dos fragmentos isolados (saturados com hidrogênio) que compõe o poliaromático, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons	110
Tabela 31 – ciclos de convergência do momento de dipolo (u.a.) de todo o trímero de piridazina	112

Tabela 32 – ciclos de convergência do momento de dipolo (u.a.) de todo o trímero de m-nitrofenol 112

Tabela 33 – ciclos de convergência do momento de dipolo (u.a.) de todo o trímero de p-nitrofenol 112

SUMÁRIO

I	ASPECTOS INTRODUTÓRIOS	19
	1 INTRODUÇÃO	20
1.1	Ideias gerais	20
1.2	Métodos teóricos de cálculo de estrutura eletrônica	23
	2 OBJETIVOS	26
2.1	Geral	26
2.2	Específicos	26
	3 METODOLOGIA	27
3.1	Cálculos em fase gasosa de moléculas prototípicas	27
3.2	Cálculos de agregados finitos	28
3.2.1	Metodologia puramente quântica	28
3.2.2	Metodologia clássica	28
3.3	Aplicações de ADIM	29
II	MOTIVAÇÕES TEÓRICAS	31
	4 REFERENCIAIS TEÓRICOS DE RELEVÂNCIA	32
4.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	32
4.2	Aproximação Hartree-Fock	33
4.3	Teoria de perturbação independente do tempo	35
4.4	Métodos pós Hartree-Fock <i>ab initio</i>	37
4.4.1	Teoria de perturbação de muitos corpos	37
4.4.2	Interação de configurações	39
4.4.3	Coupled-cluster	39
4.5	A polarizabilidade como uma soma de estados excitados	41
4.6	Teoria do funcional de densidade	42

4.7	Cálculos sob condições periódicas de contorno	44
4.8	Teoria quântica de átomos em moléculas	45
4.8.1	A transferibilidade do momento de dipolo	46
III	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
	5 CÁLCULOS EM FASE GASOSA	49
5.1	Cálculos <i>ab initio</i>	49
5.2	Cálculos DFT	55
5.3	Polarizabilidades atômicas	61
5.3.1	Divergências nos cálculos DFT para a 4-mercaptopiridina	62
5.3.2	Polarizabilidades atômicas e ambiente químico	63
	6 CÁLCULOS DE AGREGADOS FINITOS	65
6.1	Método de particionamento da densidade eletrônica	65
6.1.1	Da escolha do método de cálculo periódico	68
6.2	Modelo de interações eletrostáticas	71
6.2.1	Da implementação do modelo	71
6.2.2	Resultados ADIM	73
	7 ADIM: DE AGREGADOS DE VAN DER WAALS A MO- LÉCULAS COVALENTEMENTE LIGADAS	77
	8 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	84
	REFERÊNCIAS	87
	A - MATERIAL COMPLEMENTAR AO TEXTO	93
	B - ADIM	103
B.1	- Dados para utilização de ADIM	103
B.2	- Convergência do momento de dipolo	112
	C - PUBLICAÇÕES	113

I ASPECTOS INTRODUTÓRIOS

1 INTRODUÇÃO

1.1 IDEIAS GERAIS

Compostos com elevados índices de refração são utilizados para aumentar a eficiência de materiais optoeletrônicos empregados, por exemplo, em revestimentos anti-reflexivos, sensores de imagem e diodos emissores de luz (LEDs) (MA; JEN; DALTON, 2002; ZOU et al., 2020). Apesar de a maioria das tecnologias ainda empregar compostos inorgânicos, os novos materiais orgânicos se sobressaem por serem mais leves, de menor custo, e oferecerem maior resistência ao impacto e flexibilidade (WEI et al., 2016). O grande contraste entre os índices de refração do material que compõe um dispositivo emissor de luz, um LED por exemplo (cerca de 2,5 - 3,5), e o ar (cerca de 1,0) faz com que reflexões totais internas aconteçam de forma mais pronunciada, e com isto perde-se brilho e eficiência no dispositivo. Portanto, para o material que reveste o emissor de luz é desejável um valor entre 1,8 - 2,5, de modo a diminuir estes contrastes, para que haja o mínimo de reflexão (LIU; UEDA, 2009). No entanto, o índice de refração de materiais moleculares orgânicos geralmente é menor que 1,8. Assim, é de grande relevância propor mudanças estruturais para aumentar este valor de maneira sistemática e reprodutível.

Em níveis macroscópicos, o índice de refração é relacionado com a suscetibilidade elétrica de primeira ordem de um material cristalino. Em níveis moleculares e sub-moleculares, o tensor de polarizabilidade elétrica de primeira ordem da célula unitária é proporcional à suscetibilidade (CHAMPAGNE; BISHOP, 2003). Por isto, uma das maneiras de se propor novas estruturas moleculares é através da adição ou modificação de grupos funcionais (blocos construtores) em um material já existente e avaliação da resposta desta modificação nas propriedades ópticas. A partir de compostos já conhecidos com índices de refração elevados, pode-se inferir quais são os grupos funcionais mais relevantes para as propriedades ópticas lineares desejadas, em detrimento daqueles que contribuem pouco para a resposta do material. Assim, pode-se sintetizar novos compostos contendo os grupos mais eficientes para otimizar propriedades de interesse. A análise por grupos funcionais é feita a todo momento na caracterização de estruturas químicas, por exemplo ao assumir regiões espectrais como referentes a determinados grupos. Esta correlação aproximada só pode ser feita se tais propriedades de um grupo de átomos são transferidas de molécula para molécula e

contribuem de maneira similar em cada estrutura para as propriedades macroscópicas do composto. Isto é, grupos funcionais podem ser transferidos, ou exportados, entre sistemas químicos relativamente similares (BADER et al., 1987). Este procedimento assume não somente a transferibilidade dos blocos construtores e suas polarizabilidades, por exemplo, (LAIDIG; BADER, 1990) entre moléculas (ao menos aquelas semelhantes), mas também tem efeito aditivo para que se possa reconstruir o material a níveis macroscópicos (BADER; MATTA, 2001).

Para propor novas moléculas, cálculos de estrutura eletrônica são de grande importância pois permitem estimar propriedades mensuráveis sem a necessidade de experimentos financeiramente custosos e que demandam muito tempo. Estudos teóricos podem, portanto, orientar químicos sintéticos na direção de produzir os compostos mais eficientes para propriedades pré-selecionadas. Há diversas maneiras de se estimar propriedades de materiais moleculares por meio de cálculos teóricos de estrutura eletrônica. Duas destas possibilidades podem ser vistas como extremos: de um lado, cálculo de propriedades em fase gasosa e, de outro, em fase cristalina. O cálculo de propriedades em fase gasosa ignora a presença de moléculas vizinhas e, portanto, é falho ao prever os efeitos de vizinhança, que em caso de cristais, são efeitos de campo cristalino. Em contrapartida, como o número de elétrons é reduzido, convergência ocorre em tempo hábil mesmo para os métodos mais eletronicamente correlacionados e precisos (HAMMOND et al., 2009). Em fase cristalina, considera-se o cálculo de várias moléculas em um agregado infinito, com a replicação periódica da célula unitária de um cristal. Com isto, os resultados obtidos levam em conta efeitos de campo cristalino, necessários para considerar a polarização da densidade eletrônica molecular devido às vizinhanças. Entretanto, como o número de elétrons simulados é muito maior do que aquele para fase gasosas, os cálculos se tornam mais lentos, além de convergência ser mais problemática (em casos que as funções do tipo Bloch contém orbitais difusos); sendo necessário utilizar métodos menos correlacionados para obter resultados em tempo hábil (ORLANDO et al., 2010).

Em uma visão integrada, metodologias intermediárias entre essas fases buscam combinar as vantagens dos cálculos em fase sólida e gasosa, ao considerar parcialmente a correlação eletrônica e os efeitos de campo cristalino, de modo a estimar com precisão propriedades macroscópicas de materiais. O cálculo do efeito de vizinhanças finitas, por meio da obtenção da densidade eletrônica de um agregado molecular finito em fase gasosa constitui um exemplo de metodologia intermediária. Embora promissores, tais métodos têm sido relativamente pouco investigados para estimativas de propriedades ópticas (SANTOS; MACCHI, 2016; SANTOS et al., 2020).

Neste trabalho, o índice de refração é a resposta mensurável que se deseja otimizar ao propor novas estruturas pela adição ou modificação de grupos funcionais, a partir de cálculos de estrutura eletrônica. Para tal, é necessário estudar o quanto um campo elétrico

aplicado externamente interage com o material. Esta interação é intimamente relacionada com a facilidade de excitações dos elétrons dos orbitais de valência para orbitais virtuais; em especial as excitações HOMO-LUMO (PROCOPIO; CESAR, 2009). Isto é, o quão polarizável é a densidade eletrônica. Desta forma, a partir da polarizabilidade molecular é possível estimar o índice de refração (SANTOS; MACCHI, 2016). Para tal calcula-se a suscetibilidade elétrica da célula unitária, o tensor dielétrico e então o índice de refração. A polarizabilidade (α) é a resposta óptica linear da variação do momento de dipolo (μ) ao aplicar um campo elétrico externo uniforme (F) de pequena magnitude (ELKING et al., 2011). A expansão em séries de Taylor para o momento de dipolo, eq. (1.1), é infinita e depende de termos lineares (polarizabilidade, α) e não lineares (hiperpolarizabilidades, β , ...). Quando o campo elétrico aplicado tende a zero, pode-se truncar a série e considerar somente a resposta linear.

$$\begin{aligned}\mu &= \mu_0 + \alpha F + \frac{1}{2!}\beta F^2 + \dots \\ F \rightarrow 0; \mu &= \mu_0 + \alpha F\end{aligned}\tag{1.1}$$

Um campo elétrico uniforme gera uma perturbação ao sistema e com isto pode-se obter a polarizabilidade via teoria de perturbações, como mostrado na Seção 4.5. Como este método calcula a polarizabilidade diretamente de uma soma sobre estados (Sum Over States - SOS) (PIELA, 2007), não é possível particionar a molécula para obter propriedades atômicas. Por este motivo, opta-se por fazer a diferenciação numérica da equação 1.1 truncada. Ao aplicar um campo elétrico constante, o Hamiltoniano do sistema se modifica apenas por um termo aditivo (ANDRE; DALHALLE, 1991), o que permite calcular facilmente a densidade eletrônica na presença deste campo, sem as tratativas de fato da teoria de perturbações, o que é conhecido como Finite Field Method - FFM. Com isto, obtém-se os momentos de dipolo com e sem o campo aplicado, sejam de átomos ou moléculas e calculam-se as polarizabilidades por derivação numérica, como mostrado na seção 4.8.1. Ainda, os dois métodos apresentam resultados equivalentes, mas FFM ainda se sobressai ao SOS, pelo menos em alguns compostos orgânicos referentes ao trabalho de (LOCKNAR; PETEANU; SHUAI, 1999).

No que tange ao estudo das contribuições atômicas para determinada propriedade, é necessário particionar a densidade eletrônica. Dentre vários modelos de particionamento, (MILLER, 1990; STOUT; DYKSTRA, 1998; EWIG; WALDMAN; MAPLE, 2002; PANNHUIS; MUNN; POPELIER, 2004; GELDOLF et al., 2011; OTERO et al., 2015), a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (TQAM) é um método particularmente útil para aplicação no desenvolvimento de novos materiais, uma vez que fornece fronteiras atômicas únicas (BADER, 1994), momentos de dipolo atômicos independentes da origem (KEITH, 2007) e boa transferibilidade de átomos e grupos funcionais (SANTOS; KRAWCZUK; MACCHI, 2015). A partir da densidade eletrônica total é possível calcular a densidade

eletrônica em torno de cada núcleo presente na estrutura (MATTA; BOYD; BECKE, 2007). Como as propriedades dependem da densidade eletrônica, passam-se a ter contribuições atômicas, que somadas restauram a totalidade da molécula.

1.2 MÉTODOS TEÓRICOS DE CÁLCULO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

O operador Hamiltoniano, \hat{H} , aplicado na função de onda ψ , retorna a energia total da partícula. Para moléculas é representado pela energia cinética dos núcleos e dos elétrons somadas com a energia potencial de repulsão entre núcleos, atração entre núcleos e elétrons e a repulsão entre os elétrons, respectivamente na eq. (1.2) (MORGON; COUTINHO, 2007).

$$\hat{H} = -\sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.2)$$

Assumindo que os núcleos são muito mais massivos que os elétrons, Born e Oppenheimer propuseram a aproximação de que os elétrons se movem em um potencial fixado pelas posições dos núcleos. A aproximação é válida pois movimentos eletrônicos são muito mais rápidos do que vibrações nucleares. Com isso, a função de onda total pode ser dividida em contribuições nucleares e eletrônicas: $\psi = \psi_{ele}(r; R) \psi_N(R)$. Com a separação de variáveis, é possível resolver exatamente a parte nuclear, que depende do primeiro e terceiro termo da equação 2. A parte eletrônica contém termos que dependem das coordenadas variáveis de dois elétrons ao mesmo tempo e, portanto, não há como resolvê-la analiticamente. Assim, aplica-se métodos teóricos aproximados para obter a energia de estados eletrônicos (MORGON; COUTINHO, 2007).

Para obter a energia de um estado sem conhecer a função de onda pode-se aplicar o princípio variacional, isto é, o autovalor associado ao operador Hamiltoniano aplicado a uma função de onda tentativa é sempre maior que se aplicado na função verdadeira: $E_{exata} \leq \langle \psi_{tentativa} | \hat{H} | \psi_{tentativa} \rangle$. Com isto é possível propor funções de onda como combinações lineares de funções conhecidas, e minimizar os coeficientes destas a fim de se obter a menor energia possível (MORGON; COUTINHO, 2007). As funções tentativas são baseadas nos orbitais do átomo de hidrogênio e descrevem os orbitais atômicos centrados em cada átomo constituinte do sistema; são chamadas de funções de base. Este conjunto define a quantidade de orbitais atômicos descritos para cada átomo da molécula. Bases polarizadas são aquelas que descrevem orbitais atômicos virtuais; as difusas descrevem melhor o ambiente molecular mais afastado dos núcleos. A combinação linear destas funções de base fornece os orbitais moleculares. Estes são construídos minimizando a combinação linear

antissimétrica de todos os orbitais atômicos de todos os átomos descritos pela função de base (MORGON; COUTINHO, 2007).

Dado um conjunto de funções de base, é necessário aplicar o operador Hamiltoniano eletrônico para obter a energia. O grande problema é que não há como calcular a energia de cada elétron individualmente na presença dos demais elétrons. A primeira tentativa de obtenção das energias é a teoria de Hartree-Fock (HF): considera-se que cada elétron seja repellido por um potencial médio gerado pelos demais. Assim, o operador Hamiltoniano eletrônico é reescrito como operadores de um elétron: os operadores de Fock. O operador de Fock associado à um determinado elétron depende da função de onda dos demais. Com isto gera-se um conjunto de equações acopladas que são resolvidas iterativamente, no denominado campo auto consistente (MORGON; COUTINHO, 2007).

A teoria de Hartree-Fock não prevê interações instantâneas entre os elétrons: a correlação eletrônica. Em uma visão corpuscular, eventualmente os elétrons podem colidir e elevar a energia do sistema (HELGAKER et al., 2004). Com isso, pode haver excitações para estados de mais alta energia. Portanto os estados excitados contribuem para que a energia seja determinada com maior precisão. A energia de correlação é dada por $E_{\text{correlação}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}}$ e geralmente é pequena, se comparada com a energia HF. Embora pequena, é imprescindível a inclusão da correlação eletrônica para descrição precisa de processos e propriedades moleculares (MORGON; COUTINHO, 2007).

As teorias *ab initio* pós Hartree-Fock incorporam a correlação eletrônica por meio da utilização de funções de onda excitadas. Teorias como Coupled-Cluster (CC), Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MP), Interação de configurações (CI) consideram a função de onda Hartree-Fock como referência para obter as funções excitadas. É possível excitar um, dois, três... elétrons e a função de onda é dada pela equação (1.3), por exemplo, para o caso de um cálculo CI, em que o índice * representa a função HF, os índices S, D representam as excitações simples e duplas, respectivamente, e C são coeficientes a serem minimizados (MORGON; COUTINHO, 2007).

$$|\Psi\rangle = |\Psi^*\rangle + \sum_S C^S |\Psi^S\rangle + \sum_D C^D |\Psi^D\rangle + \dots \quad (1.3)$$

Como há a representação de funções em estados excitados, quanto mais orbitais moleculares forem construídos, isto é, quanto maiores as bases atômicas selecionadas, mais possibilidades de excitações, tornando o processo computacionalmente mais lento. Ainda, um cálculo em que se considera excitações duplas é mais preciso que um cálculo com somente excitações simples. Quanto mais possibilidades de excitações, mais lento é a convergência. Ao aumentar o número de elétrons, orbitais disponíveis e o número de excitações, estas metodologias vão se tornando mais precisas, ao preço do custo computacional. Cada teoria tem suas peculiaridades na maneira como descreve o Hamiltoniano. Para sistemas não muito extensos, pode-se considerar que CC é mais preciso que CI que é mais preciso que

MP. Assim, cada maneira de escrever o Hamiltoniano, com um conjunto de funções de base, truncando o número máximo de excitações fornece um método distinto, além de resultados geralmente diferentes.

Os cálculos baseados em estados excitados se tornam muito lentos ao passo que se aumenta a quantidade de elétrons e o número de orbitais descritos na base. Cálculos de muitas moléculas em agregados finitos ou macromoléculas necessitam de outros métodos. A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) é um modelo bastante utilizado. Na DFT as propriedades são calculadas a partir de potenciais efetivos, que podem ser obtidos a partir de dados experimentais parametrizados, o que gera um “Hamiltoniano efetivo”. Deste modo, existem diversos funcionais que descrevem a densidade eletrônica para conjuntos pré-determinados de átomos ou moléculas. A vantagem da DFT é a possibilidade de inclusão de correlação eletrônica em tempo hábil para sistemas de muitos elétrons, pois são métodos rápidos; em contrapartida os cálculos são pouco correlacionados. De qualquer forma, dado o baixo custo computacional dessas metodologias (comparado a cálculos pós HF), é prática frequente testar diversos funcionais e compará-los com métodos altamente correlacionados, a fim de selecionar as metodologias DFT mais eficientes para estimar diversas propriedades (SANTOS; KRAWCZUK; MACCHI, 2015; GORDON; HAIT, 2018).

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Propor novas metodologias para estimar propriedades opto-eletrônicas de cristais moleculares a partir da densidade eletrônica dos seus blocos construtores.

2.2 ESPECÍFICOS

1. Investigar a eficiência e a precisão de métodos intermediários (agregados finitos) entre cálculos em fase cristalina e em fase gasosa para estimar propriedades ópticas lineares de materiais sólidos orgânicos, a partir da análise da contribuição dos grupos funcionais.

2. A partir de cálculos *ab initio* altamente correlacionados em fase gasosa, tomados como referência, ranquear os funcionais DFT que melhor estimam as polarizabilidades moleculares e dos grupos funcionais que compõem materiais protótipos.

3. Estimar os índices de refração, a partir da reconstrução da célula unitária, de materiais moleculares cristalinos prototípicos pré-selecionados considerando efeitos de campo cristalino e comparar com resultados obtidos em fase cristalina sob condições periódicas de contorno.

4. Comparar entre metodologias clássicas e quânticas os efeitos de campo cristalino em agregados finitos nas polarizabilidades moleculares e de grupos funcionais.

3 METODOLOGIA

3.1 CÁLCULOS EM FASE GASOSA DE MOLÉCULAS PROTOTÍPICAS

Densidades eletrônicas foram obtidas para cinco moléculas prototípicas isoladas: ureia, ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato (UREAXX45, SACACB11, NANILI31, AKOVOL04 e AXUDED04 - códigos para o Cambridge Structural Database - CSD, respectivamente). Tais moléculas possuem grupos funcionais variados, comumente encontrados em compostos orgânicos, como nitro, amina, éster, ácido e tioce-tona, o que permite uma avaliação ampla de blocos construtores. As estruturas podem ser visualizadas na Figura 7. Em seguida, particionou-se a densidade eletrônica utilizando-se da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas. O procedimento foi repetido para situações com aplicações de campo externo nas três direções cartesianas. Com isto, a partir das densidades eletrônicas das bases atômicas, calcularam-se os momentos de dipolo e, enfim, as polarizabilidades atômicas. Todos os cálculos foram feitos para o estado fundamental singleto, com todos os orbitais de mais baixa energia duplamente ocupados. Como o objetivo é comparar resultados em fase gasosa e sólida, as geometrias não foram otimizadas. Para ligações contendo hidrogênios, as distâncias foram normalizadas por valores médios obtidos por difração de nêutrons (ALLEN; BRUNO, 2010).

Utilizou-se o software Gaussian 16 (FRISCH et al., 2016) para obtenção das densidades eletrônicas, para os cinco compostos no seu estado fundamental e para estados excitados correspondendo à aplicação de um campo elétrico constante (0,001 u.a.) nas três direções cartesianas, obtendo-se o momento de dipolo permanente e induzido em cada situação. O particionamento da densidade eletrônica foi realizado a partir da TQAM, com a utilização do software AIMAll (KEITH, 2019). As propriedades atômicas e de grupos funcionais foram computadas numericamente pelo software PolaBer (KRAWCZUK; PÉREZ; MACCHI, 2014). Foram utilizados os métodos HF, CISD, MP2, CCSD e DFT. Bases de Dunning (ARRUDA, 2014) até quadruplo- ζ com e sem adição de funções difusas foram utilizadas para HF e MP2 e até duplo- ζ para CCSD e CISD. Trinta funcionais DFT/aug-cc-pVDZ foram testados, tomando como referência CCSD/aug-cc-pVDZ, para

ranqueá-los em termos de reprodutibilidade da polarizabilidade isotrópica.

3.2 CÁLCULOS DE AGREGADOS FINITOS

3.2.1 METODOLOGIA PURAMENTE QUÂNTICA

Os funcionais das classes M06 (ZHAO; TRUHLAR, 2008) apresentaram boa concordância com o cálculo CCSD/aug-cc-pVDZ para moléculas isoladas, em especial M06-HF, que foi utilizado para determinação da densidade eletrônica de agregados finitos dos cinco compostos utilizados anteriormente. Os agregados foram construídos a partir das operações de simetria dos respectivos grupos espaciais, sistematicamente a partir de uma molécula central com até onze moléculas em seu entorno, de modo a cobrir toda, ou quase toda, a primeira esfera de ligações de hidrogênio desta molécula. Uma vez que se tenha a densidade eletrônica de todo o agregado, utilizou-se a TQAM para obter propriedades opto-eletrônicas da molécula central. Foram calculados os índices de refração a partir de um modelo de gás orientado (WU; SNIJDERS; LIN, 2002), utilizando a molécula central de cada agregado e comparando com cálculos sob condições periódicas de contorno ao nível B3LYP/cc-pVDZ, a partir do software CRYSTAL 17 (DOVESI et al., 2018).

3.2.2 METODOLOGIA CLÁSSICA

O modelo de interações eletrostáticas proposto (ADIM - Atom Dipole Interaction Model) se baseia no trabalho de (APPLEQUIST; CARL; FUNG, 1972) e consiste em calcular inicialmente os momentos de dipolo e polarizabilidades atômicos, a partir da TQAM. Com isto, arranjos moleculares podem ser utilizados e cada átomo de moléculas vizinhas se perturbam mutuamente. Isto quer dizer que, dado duas moléculas (A e B), com momentos e dipolos e polarizabilidades obtidos em cálculos em fase gasosa, cada átomo de A perturba cada átomo de B (assim poderia ser feito para as moléculas C, D, E...). Com isto, o conjunto de átomos induz um campo efetivo clássico, baseado unicamente em interações eletrostáticas, sem considerar qualquer tipo de sobreposição orbitalar ou polarização por transferências de cargas. É importante ressaltar que somente átomos em moléculas distintas se perturbam mutuamente.

Os mesmos agregados obtidos para a metodologia puramente quântica foram construídos para consideração de efeitos de um campo cristalino clássico. Novamente, as cinco moléculas prototípicas foram utilizadas e os índices de refração foram obtidos pelo modelo de gás orientado. Os resultados foram comparados com a metodologia anterior e com os cálculos sob condições periódicas de contorno.

Inicialmente, o modelo foi proposto para utilização de átomos cujas propriedades ópticas eram valores médios tabelados (APPLEQUIST; CARL; FUNG, 1972). A teoria também foi utilizada ao considerar moléculas inteiras no lugar dos átomos (GUILLAUME; CHAMPAGNE, 2005). A junção da TQAM com ADIM permite uma melhor previsão das propriedades opto-eletrônicas no arranjo cristalino e considera as particularidades de cada átomo constituinte em ambiente químico específico. Detalhes de implementação e discussões teóricas são discutidas na Seção 6.2.1.

3.3 APLICAÇÕES DE ADIM

As moléculas escolhidas anteriormente são conectadas por ligações de hidrogênio em seus arranjos cristalinos e, portanto, a escolha de outros compostos se faz necessária para avaliar a eficiência do modelo clássico em reproduzir propriedades opto-eletrônicas de agregados que contenham ligações mais fracas, como somente interações dispersivas (KALUGINA; BULDAKOV; CHEREPANOV, 2012), ou mais fortes, como ligações covalentes (ERNST; SANTOS; MACCHI, 2016). Para tal, foram construídos agregados lineares tri-moleculares de butano, benzeno, piridazina, m-nitrofenol e p-nitrofenol (códigos CSD, respectivamente: DUCKOB04, BENZEN11, VOBJEB01, MNPHOL03 e NITPOL04). Os modelos quântico e clássico foram utilizados para obter as propriedades opto-eletrônicas da molécula central de cada agregado deste novo conjunto de moléculas. As densidade eletrônicas foram calculadas a partir de M06-HF/aug-cc-pVDZ e utilizaram-se os mesmos softwares anteriores. As geometrias aqui também não foram otimizadas e as distâncias de ligação contendo hidrogênios foram normalizadas para valores médios obtidos por difração de nêutrons.

Note que até aqui as perturbações ocorrem exclusivamente por meio de interações intermoleculares. Entretanto, algumas moléculas podem ser grandes o suficiente para inviabilizar (seja por tempo ou falta de recursos computacionais) o cálculo puramente quântico, uma vez que este é computacionalmente muito mais custoso que o modelo ADIM (que requer somente a densidade eletrônica da molécula central). É justamente na direção de contornar este problema que a aplicação de ADIM foi estudada para prever os efeitos vindos de ligações covalentes: macromoléculas podem ser fragmentadas em resíduos menores e depois reconectadas a partir do modelo clássico. Estes fragmentos podem ser utilizados para criar as macromoléculas em si ao perturbá-los com ADIM afim de se obter as propriedades opto-eletrônicas. A ideia é que com isto propriedades de novas macromoléculas, como polímeros, possam ser obtidas de maneira rápida a partir de unidades monoméricas conectadas, por meio da metodologia ADIM.

Para tal, escolheu-se a unidade polimérica 9,10-bis(feniletinil)antraceno e o tri-peptídeo L-leucilglicilglicina (códigos CSD, respectivamente LEPIF02 e IDOTAY) e

com isto, geraram-se três fragmentos de cada molécula, todos saturados com hidrogênio (que foram removidos ao reconectar os resíduos). Para a primeira, foram utilizados dois toluenos e um antraceno e para a segunda a fragmentação ocorreu nas duas ligações peptídicas. Aqui, como são compostos modelo, o cálculo quântico de toda a molécula foi realizado para comparação com a junção dos fragmentos perturbados por ADIM. Os cálculos para o peptídeo foram feitos na sua forma neutra e a fragmentação é exemplificada na Fig. 15 da Seção 7. As geometrias também não foram otimizadas e as distâncias de ligações contendo hidrogênios foram normalizadas para valores médios obtidos por difração de nêutrons. As funções de onda e densidades eletrônicas foram obtidas utilizando-se M06-HF/aug-cc-pVDZ. Detalhes metodológicos são amplamente discutidos nos artigos publicados a partir dos resultados deste trabalho (ver Apêndice C).

II MOTIVAÇÕES TEÓRICAS

4 REFERENCIAIS TEÓRICOS DE RELEVÂNCIA

4.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

O operador Hamiltoniano molecular não relativístico é descrito por uma contribuição de cinco termos: energia cinética dos núcleos, energia cinética dos elétrons, energia potencial de repulsão núcleo-núcleo, energia potencial de atração núcleo-elétron e energia potencial de repulsão elétron-elétron, respectivamente na equação (4.1). As letras gregas α e β simbolizam os núcleos e as arábicas i e j os elétrons. R' é a distância entre núcleos, R é a distância elétron-núcleo e r são distâncias entre elétrons.

$$\hat{H} = -\sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R'_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha i}} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.1)$$

Assumindo que transições eletrônicas ocorrem muito mais rapidamente que vibrações nucleares, a proposta de Born e Oppenheimer é separar a função de onda total como um produto entre a parte eletrônica (Ψ) e nuclear (Ψ_N), de modo que $\Psi_{total} = \Psi(r; R_{fixo}) \Psi_N(R_{fixo})$. Assim, se os núcleos se mantêm fixos enquanto os elétrons se movem, o Hamiltoniano molecular eletrônico se reduz a:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha i}} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \\ \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \end{aligned} \quad (4.2)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer é uma poderosa ferramenta, uma vez que com ela é possível, por exemplo, gerar superfícies de energia potencial moleculares, calculando a energia para determinadas posições fixas de núcleos. A criação destas superfícies permitiu elucidar caminhos reacionais e identificar estados de transições de reações químicas bem como quantificar a barreira de ativação de tais reações (YEREMIN, 1979).

4.2 APROXIMAÇÃO HARTREE-FOCK

A função de onda total de um sistema multieletrônico é dada como um produto de spins-orbitais eletrônicos. Para atender à indistinguibilidade dos elétrons, a função de onda total deve ser antissimétrica em relação à troca das coordenadas de dois elétrons; isto é, deve-se inverter o sinal da função ao permutar tais coordenadas. Para obter a função de onda de maneira a atender este requisito, o modo mais simples é escrever em função de determinantes - determinantes de Slater. A essência do método de Hartree-Fock é justamente escrever a função de onda eletrônica total, Ψ em função de apenas um determinante de Slater. Tem-se então que para um conjunto de N elétrons

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\chi_1(x_1)\rangle & |\chi_2(x_1)\rangle & \cdots & |\chi_N(x_1)\rangle \\ |\chi_1(x_2)\rangle & |\chi_2(x_2)\rangle & \cdots & |\chi_N(x_2)\rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ |\chi_1(x_N)\rangle & |\chi_2(x_N)\rangle & \cdots & |\chi_N(x_N)\rangle \end{vmatrix} \quad (4.3)$$

Em que os termos χ são spin-orbitais ortonormalizados dos elétrons 1, 2, ..., dados por

$$\begin{aligned} |\chi_1^\alpha(x_1)\rangle &= |\phi(r_1)\rangle|\alpha(1)\rangle \\ |\chi_1^\beta(x_1)\rangle &= |\phi(r_1)\rangle|\beta(1)\rangle \end{aligned} \quad (4.4)$$

De modo que as componentes espaciais são dadas por $\phi(r)$ e as funções de spin α e β representam as projeções de spin 'para cima' e 'para baixo', respectivamente. Note que caso as funções espaciais sejam as mesmas, incluir a mesma coordenada de spin para representar dois elétrons distintos implica em duas linhas iguais no determinante e, conseqüentemente, a função de onda total se anula. Isto é conhecido como princípio de exclusão de Pauli: para um mesmo orbital, só há possibilidade de obter dois spin-orbitais. Uma vez que se conhece a função de onda, a energia é dada por:

$$E = \langle\Psi|H|\Psi\rangle \quad (4.5)$$

De modo que, ao aplicar o operador Hamiltoniano eletrônico, eq. 4.2, tem-se que a energia total é um funcional dos spins-orbitais na forma:

$$\begin{aligned} E[\chi] &= \sum_a \langle\chi_a|h|\chi_a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} (\langle\chi_a\chi_b|\frac{1}{r_{ab}}|\chi_a\chi_b\rangle - \langle\chi_a\chi_b|\frac{1}{r_{ab}}|\chi_b\chi_a\rangle) \\ h &= -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum \frac{Z}{R} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Note que a energia depende de dois termos, em que o primeiro é exatamente os operadores de um elétron, eq. (4.2), e o segundo é referente ao operador de dois elétrons. É exatamente este último que faz com que a determinação exata da energia não possa ser feita de maneira analítica, uma vez que não se consegue separar as variáveis do termo de dois elétrons. Ainda, este último é constituído de outros dois, referente à troca das coordenadas eletrônicas. A energia depende dos spin-orbitais, que são obtidos ao resolver a equação de Schrödinger, e como o termo de repulsão elétron-elétron não pode ser separado uma alternativa é aplicar o teorema variacional, eq. (4.7) em que se determina a energia a partir de funções tentativas que representam os orbitais atômicos.

$$E_{exata} \leq \langle \Psi_{tentativa} | H | \Psi_{tentativa} \rangle \quad (4.7)$$

Estas funções tentativas compõe um conjunto de funções de base (SZABO; OS-TLUND, 1996) que expressam os orbitais atômicos baseando-se nas soluções do átomo de hidrogênio e, normalmente, são do tipo exponenciais (e^{-r}) ou Gaussianas (e^{-r^2}). As funções radiais para sistemas monoeletrônicos são do tipo exponenciais; entretanto, funções Gaussianas tornam o cálculo mais rápido, uma vez que as integrais podem ser simplificadas. Cada orbital descrito recebe um coeficiente que é minimizado de modo a obter a menor energia. Para a construção de orbitais moleculares, os orbitais atômicos são combinados e minimizados a partir de um método conhecido por Combinação Linear de Orbitais Atômicos. Cada orbital atômico descrito pode conter uma soma de funções de modo a tornar a minimização mais flexível, o que melhoram os resultados. Se infinitas funções representassem cada orbital, o conjunto seria completo. Ainda, pode haver a inclusão de funções difusas, em que o decaimento ocorre mais lentamente com o aumento da distância e com isso melhora-se a descrição em regiões mais afastadas dos núcleos. Este conjunto é mínimo quando descreve somente os orbitais ocupados e é dito polarizado quando se adicionam funções extras, que descrevem orbitais virtuais (não ocupados). Para determinar a energia mínima provinda de um conjunto de base é preciso minimizar o funcional $L[\chi]$ de modo a manter os spin-orbitais ortogonais. Para isto, utilizam-se de multiplicadores de Lagrange de modo que

$$L[\chi] = E[\chi] - \sum_{a,b} \epsilon_{ab} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}) = 0 \quad (4.8)$$

Em que ϵ_{ab} são os multiplicadores de Lagrange e δ_{ab} é o Delta de Kronecker. A minimização leva a um conjunto de operadores, denominados operadores de Fock, F , que podem ser aplicados em cada spin-orbital de forma a retornar a energia destes orbitais.

$$F(a) = h(a) + \sum_b [J_b(a) - K_b(a)] \quad (4.9)$$

$$F(a)|\chi_a\rangle = \epsilon_a |\chi_a\rangle$$

De modo que J_b é o operador de Coulomb e K_b é o operador de troca, ambos relacionadas ao potencial de repulsão intereletrônica, e são definidos por:

$$\begin{aligned} J_b(a)\chi_a &= \langle \chi_b | \frac{1}{r_{ab}} | \chi_b \rangle \chi_a \\ K_b(a)\chi_a &= \langle \chi_b | \frac{1}{r_{ab}} | \chi_a \rangle \chi_b \end{aligned} \quad (4.10)$$

Em que ϵ_a é a energia do spin-orbital a ; ou seja, o auto-valor do operador de Fock. A energia total, E , entretanto é dada pela equação 4.11 e é a soma das energias dos spin-orbitais corrigida pela interação média dos elétrons; somar a energia dos spin-orbitais não resulta na energia total.

$$\begin{aligned} E &= \sum_a \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle \\ \langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle &= \langle \chi_a \chi_b | \frac{1}{r_{ab}} | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \frac{1}{r_{ab}} | \chi_b \chi_a \rangle \end{aligned} \quad (4.11)$$

Note que os operadores de Fock são aplicados nos spin-orbitais e para que o operador de Fock seja de um elétron é necessário conhecer as funções dos demais elétrons. A interação repulsiva ocorre com a densidade eletrônica dos demais elétrons de forma média e, portanto, é necessário o conhecimento dos demais spin-orbitais. Há um conjunto de equações acopladas, que são resolvidas simultaneamente em um processo iterativo, dito autoconsistente (SCF). Inicia-se o procedimento a partir do conjunto de funções de base. Com isto, calcula-se o potencial médio gerado pelos elétrons e, dado estes potenciais, novas funções de onda são obtidas ao resolver a eq. (4.9). Estas novas funções geram um novo potencial médio, usado para recalculer os próprios spin-orbitais. O procedimento é repetido até que a energia convirja para um valor mínimo. Em cada ciclo, otimizam-se os coeficientes das funções contidas no conjunto de base. Para análise completa e detalhada da teoria de Hartree-Fock, o primeiro capítulo do livro de (MORGON; COUTINHO, 2007), utilizado como base deste texto, é uma excelente recomendação.

4.3 TEORIA DE PERTURBAÇÃO INDEPENDENTE DO TEMPO

Antes de prosseguir para metodologias quantomecânicas mais precisas, é importante introduzir um procedimento sistemático capaz de obter a solução da equação de Schrodinger para situações em que haja algum tipo de perturbação, como por exemplo, um campo elétrico externo ou um desvio na trajetória de uma partícula. Para isso, imagine uma partícula se movimentando livremente no espaço. Suponhamos que, em um dado momento, a partícula é desviada por uma barreira de potencial. O Hamiltoniano é dado, então, por $H = H^* + \lambda W$ em que H^* é o Hamiltoniano da partícula livre e λW é a perturbação do

sistema (barreira de potencial, por exemplo) (BRAGA, 2007). Assim, a proposta é buscar a nova função de onda do sistema perturbado a partir de procedimentos matemáticos sistemáticos, baseando-se em estados excitados da função não perturbada, que é conhecida. Como o objetivo é utilizar a teoria em sistemas eletrônicos é conveniente utilizar a função de onda Hartree-Fock, Ψ^* , como a função não perturbada, e seus respectivos estados excitados, Ψ' . Para isto, expande-se a função de onda total, Ψ , de modo a se obter:

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= |\Psi^*\rangle + \lambda|\Psi^1\rangle + \lambda^2|\Psi^2\rangle + \dots \\ E_n &= E^* + \lambda E^1 + \lambda^2 E^2 + \dots \end{aligned} \quad (4.12)$$

O expoente em λ , bem como nas energias e funções de onda se refere à ordem de perturbação. As funções Ψ^1 e Ψ^2 são obtidas a partir de uma soma de estados excitados de Ψ^*

$$\begin{aligned} |\Psi^1\rangle &= \sum_a C_a |\Psi'_a\rangle \\ |\Psi^2\rangle &= \sum_b C_b |\Psi^1\rangle \end{aligned} \quad (4.13)$$

A obtenção das correções de energia e funções de onda consiste em aplicar o operador Hamiltoniano em (4.12), agrupar os termos com mesmo expoente e determinar expressões analíticas para os coeficientes C_a e C_b . O procedimento pode ser encontrado em (BRAGA, 2007; MORGON; COUTINHO, 2007). Ainda, considerando uma perturbação de pequena magnitude é razoável truncar a série em segunda ordem, de modo que as correções na energia são dadas por:

$$E = E^* + \lambda \langle \Psi^* | W | \Psi^* \rangle + \lambda^2 \sum \frac{\langle \Psi^* | W | \Psi' \rangle \langle \Psi' | W | \Psi^* \rangle}{E^* - E'} \quad (4.14)$$

É importante ressaltar que caso dois estados possuam a mesma energia o denominador em (4.14) vai a zero. Desta maneira, a teoria apresentada funciona bem para casos não degenerados. A correção de segunda ordem deve convergir visto que a diferença de energia entre o estado fundamental (ou de interesse) e os próximos excitados fica cada vez maior e com isto as parcelas da somatória ficam cada vez menores. As aplicações neste trabalho serão feitas para incluir a correlação eletrônica afim de melhorar a precisão do método HF (Seção 4.4.1) e também para obtenção da polarizabilidade tomando um campo elétrico externo como uma perturbação (Seção 4.5).

4.4 MÉTODOS PÓS HARTREE-FOCK *AB INITIO*

A grande deficiência do método de Hartree-Fock é considerar a interação média da repulsão inter eletrônica, de modo a negligenciar as interações particulares dos pares eletrônicos. A energia obtida corresponde muitas vezes a mais de 99% da energia real; o restante é chamado de energia de correlação (MORGON; COUTINHO, 2007). Embora pareça pouco, esta diferença acarreta em erros grandes nas propriedades calculadas, especialmente aquelas que dependem da variação de energia. Os métodos, denominados de primeiros princípios, *ab initio*, que serão apresentados incluem a correlação eletrônica ao representar a função de onda total como um conjunto de determinantes excitados, tendo, por exemplo, a função de onda Hartree-Fock como referência, que será representada por Ψ^* . De um ponto de vista corpuscular, a proximidade dos elétrons e eventuais colisões provoca um aumento de energia e faz com que haja excitações; por isto a importância de se considerar os estados excitados também populados, mesmo que em uma fração muito baixa (HELGAKER et al., 2004).

Uma função de base contém o conjunto de orbitais descritos para um cálculo quanto mecânico. Este conjunto gera o dobro de spin-orbitais moleculares, de modo que aqueles de mais baixa energia utilizados em um cálculo Hartree-Fock são apenas os ocupados. Os demais, orbitais virtuais, são utilizados para gerar determinantes excitados, ao trocar a ocupação. Com isto, podem-se obter determinantes mono excitados, duplamente excitados, até que todos os elétrons sejam levados aos estados mais energéticos. Os métodos a seguir variam na maneira como incluem estas excitações e quantas são permitidas.

4.4.1 TEORIA DE PERTURBAÇÃO DE MUITOS CORPOS

Este modelo foi proposto por Møller e Plesset e portanto recebe a sigla de MP. Consiste em aplicar a teoria de perturbação de modo que o Hamiltoniano não perturbado é justamente a interação média dos elétrons: os operadores de Fock.

$$H^* = \sum_a F(a) \quad (4.15)$$

A perturbação, V , é dada pelo valor sem aproximações do Hamiltoniano, subtraída de H^*

$$V = H - H^* = \sum_a h(a) + \sum_{a,b} \frac{1}{r_{ab}} - \sum_a F(a) = \sum_{a,b} \frac{1}{r_{ab}} - \sum_b [J_b(a) - K_b(a)] \quad (4.16)$$

Note que a perturbação leva em consideração a interação instantânea dos elétrons e ao mesmo tempo corrige para que não haja contagem dupla vinda da interação média

oriunda das integrais de Coulomb e de troca. O objetivo, então, é aplicar esta perturbação nas equações apresentadas na Seção 4.3. Como o operador Hamiltoniano não perturbado é dado pelos operadores de Fock, o primeiro termo da série perturbativa são as energias dos orbitais. A primeira correção fornece exatamente a energia de HF. Vamos considerar a perturbação de até segunda ordem, MP2. Para isso é necessário avaliar uma soma de estados excitados na forma

$$\sum \langle \Psi^* | V | \Psi' \rangle \quad (4.17)$$

Em que Ψ^* é a função de onda Hartree-Fock e Ψ' são determinantes de Slater excitados. Em (MORGON; COUTINHO, 2007) mostra-se que apenas os determinantes duplamente substituídos fornecem componentes não nulas na somatória em (4.17): *Somente determinantes duplamente substituídos interagem diretamente com o determinante Hartree-Fock*. Entretanto, a interação entre dois determinantes excitados pode fornecer termos não nulos, o que faz que outras excitações além das duplas também sejam relevantes em correções de perturbação de ordem mais alta. A teoria de Møller-Plesset de segunda ordem lida apenas com a interação de estados excitados com a função HF, de modo que somente excitações duplas monodeterminantais são consideradas.

$$E^2 = \sum_D \frac{\langle \Psi^* | V | \Psi^D \rangle \langle \Psi^D | V | \Psi^* \rangle}{E^* - E^D} \quad (4.18)$$

Em que o índice D indica estados duplamente excitados. Ainda, o índice 2 na energia não é um termo quadrático, e sim um índice indicando correção de segunda ordem. A vantagem de se utilizar MP2 é o fato de que a quantidade de determinantes excitados gerados não é elevada, visto que apenas aqueles duplamente substituídos são considerados. Assim, pode-se incluir a correlação eletrônica de modo a obter bons resultados em cálculos não muito custosos computacionalmente. A desvantagem é que por ser um método perturbativo, o teorema variacional não é obrigatoriamente respeitado, podendo haver resultados irrealistas nos cálculos de energia. Uma vez que muitas propriedades dependem da diferença de energia, esta 'irrealidade' em si acaba não tendo efeito prático, pois para estas propriedades não há nenhum princípio variacional. Correções de ordem mais altas podem ser aplicadas e assim melhorar os resultados, embora há estudos que sugerem que a série perturbativa possa divergir (OLSEN; JORGENSEN, 2000). O capítulo 4 de (MORGON; COUTINHO, 2007) traz uma abordagem bastante detalhada do método de MP, bem como apresenta demonstrações acerca da teoria e correções de ordem mais altas; o que forneceu o embasamento para a escrita desta seção.

4.4.2 INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES

O método de interação de configurações (CI) consiste em representar a função de onda total a partir da função de onda de referência, Hartree-Fock por exemplo, e um conjunto de determinantes excitados, eq. (4.19). Cada contribuição recebe um coeficiente a ser determinado em um ciclo auto-consistente, a partir do método variacional.

$$|\Psi\rangle = |\Psi^*\rangle + \sum_S C^S |\Psi^S\rangle + \sum_D C^D |\Psi^D\rangle + \dots \quad (4.19)$$

Em que o índice * representa a função de onda de referência, os índices S e D representam excitações simples (S) e duplas (D), que têm um papel importante como mostrado na seção anterior; os coeficientes C são aqueles otimizados no ciclo SCF. No procedimento, para cada excitação há um único determinante. Por exemplo, uma excitação de quarta ordem deve levar quatro elétrons simultâneos para orbitais virtuais. Quando apenas determinantes moenoexcitados são considerados, o método recebe o nome de CIS; a inclusão dos determinantes duplamente excitados faz com que receba o nome de CISD e assim por diante.

Quando todas as excitações são consideradas o método é chamado de interação de configurações completa (full-CI). Para um conjunto de funções de base completo infinito, a metodologia full-CI retorna a energia exata. Entretanto, mesmo para bases pequenas este método é inviável, uma vez que gera uma quantidade muito elevada de determinantes, sendo restrito a sistemas de poucos elétrons, com utilização de bases pequenas. A grande desvantagem do método CISD é a falta de extensividade, ou seja a medida em que se aumenta o sistema a energia obtida é subestimada em relação ao que deveria ser, o que ocorre devido às restrições de excitações impostas pelo próprio método. Na Seção 5.1 há explicações mais detalhadas sobre este problema. Uma alternativa para aumentar a precisão e ao mesmo tempo tornar o método extensivo é realizar o full-CI em um conjunto de orbitais específicos, chamados de espaço ativo, e depois utilizar esta função de onda para realizar as excitações simples, duplas... em todos os orbitais disponíveis descritos na função de base. Este procedimento é chamado de interações de configurações multireferenciais (MRCI). O preço no incremento da precisão é o aumento do custo do cálculo, sendo restrito a átomos ou moléculas pequenas. Discussões e detalhes dos métodos CI podem ser obtidos no capítulo 5 de (MORGON; COUTINHO, 2007).

4.4.3 COUPLED-CLUSTER

O método Coupled-Cluster (CC) consiste em tratar um sistema de muitos elétrons a partir de pequenos agregados (clusters) eletrônicos, que interagem entre si. Diferentemente do método CI em que cada excitação é tratada por um único determinante, a formulação

CC permite obter excitações de ordem mais alta por produtos de determinantes de ordem mais baixa. Por exemplo, uma excitação de quarta ordem pode ser dada pelo produto de duas excitações de segunda ordem. Para que isto seja considerado, a função de onda é escrita na forma:

$$|\Psi\rangle = e^T |\Psi^*\rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{T^N}{N!} |\Psi^*\rangle \quad (4.20)$$

De modo que T é chamado de operador de cluster, responsável por criar e aniquilar elétrons, de modo a popular estados de mais alta energia e Ψ^* é a função de referência a partir da qual os estados excitados são obtidos. T é uma soma de determinantes mono excitados, duplamente excitados... $T = T_S + T_D + \dots$, cujos coeficientes são denominados amplitude de cluster (CRAMER, 2004). Os operadores T constituem termos conexos, em que as excitações são oriundas de operadores de cluster mono determinantis e desconexos quando as excitações aparecem como produtos de determinantes. Um paralelo com o método de interação de configurações pode ser feito, de modo que somente termos conexos são considerados em um cálculo CI.

A referência normalmente utilizada é o determinante Hartree-Fock, mas não é única (PURVIS; BARTLETT, 1982). Caso seja esta a ser utilizada é razoável propor que as excitações duplas têm contribuições relevantes, como visto em MP. A aproximação mais simples em um cálculo CC inclui apenas o operador T_D , CCD, de modo a obter as amplitudes de cluster para que a equação abaixo tenha solução.

$$e^{-T_D} H e^{T_D} |\Psi^*\rangle = E |\Psi^*\rangle \quad (4.21)$$

O termo $e^{-T_D} H e^{T_D}$ pode ser reescrito ao expandir as exponenciais em série de modo a obter termos que podem ser representados em função dos comutadores entre H e T :

$$e^{-T_D} H e^{T_D} = H + [H, T] + \frac{1}{2!} [[H, T], T] + \dots \quad (4.22)$$

A série é truncada exatamente no quinto termo (JORGENSEN; SIMONS, 1981), uma vez que a partir daí os comutadores se anulam. Excitações quádruplas, sêxtuplas... são incluídas pelo produto de determinantes duplamente excitados. Uma vez que a integral variacional não contém termos em que haja truncamento exato, a aplicação deste método não é operacional, embora exista a expressão variacional para CC. As amplitudes de cluster são acopladas e por isto são obtidas por processos iterativos, em que reside a maior dificuldade do método CC. A contribuição de excitações simples, bem como aquelas oriundas de produtos de determinantes, são dadas pela inclusão do termo T_S , de modo que a função de onda CCSD é dada pela eq. (4.23). Em geral método de Coupled Cluster é

bastante preciso, mas computacionalmente muito custoso, o que limita a aplicação para pequenas moléculas ou agregados. O capítulo 4 de (MORGON; COUTINHO, 2007) traz detalhes e discussões mais aprofundadas sobre este método e foi utilizado como base para a escrita deste texto.

$$|\Psi_{CCSD}\rangle = e^{T_S+T_D}|\Psi^*\rangle \quad (4.23)$$

4.5 A POLARIZABILIDADE COMO UMA SOMA DE ESTADOS EXCITADOS

Uma vez que a teoria de perturbações já foi introduzida, bem como a representação de estados excitados em um sistema eletrônico, vamos tratar um campo elétrico externo aplicado ao sistema como uma perturbação (CANUTO, 1988; ANDRE; DALHALLE, 1991; LOCKNAR; PETEANU; SHUAI, 1999; PIELA, 2007). Se for uniforme e de pequena magnitude, é razoável utilizar a teoria de perturbações truncada em segunda ordem, assumindo uma perturbação, U , na forma de

$$\hat{U} = e(\vec{F} \cdot \vec{r}) = e(\hat{x}F_x + \hat{y}F_y + \hat{z}F_z) = \hat{\mu}_x F_x + \hat{\mu}_y F_y + \hat{\mu}_z F_z = \sum_i \hat{\mu}_i F_i \quad (4.24)$$

Em que e é a carga do elétron, \vec{r} é o vetor posição e \vec{F} é o vetor campo elétrico, cujas componentes são constantes. Os produtos ex , ey e ez fornecem o momento de dipolo μ_i . Ao aplicar a correção de segunda ordem, eq. (4.14), na função de onda Hartree-Fock, Ψ^* , com a perturbação sendo o campo externo, o momento de dipolo é dado por:

$$\mu_i = \frac{\partial E}{\partial F_i} = \langle \Psi^* | \hat{\mu}_i | \Psi^* \rangle + 2 \sum_j^{x,y,z} \sum_{'} F_j \frac{\langle \Psi^* | \hat{\mu}_i | \Psi' \rangle \langle \Psi' | \hat{\mu}_j | \Psi^* \rangle}{E^* - E'} \quad (4.25)$$

A polarizabilidade α_{ij} é obtida pela derivação do momento de dipolo em i , em relação ao campo aplicado em j . Note que $\langle \Psi^* | \hat{\mu}_i | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{\mu}_i | \Psi^* \rangle$ o que gera um tensor simétrico 3x3 em que cada componente é dada por

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} = \frac{\partial \mu_i}{\partial F_j} = 2 \sum_{'} \frac{\langle \Psi^* | \hat{\mu}_i | \Psi' \rangle \langle \Psi' | \hat{\mu}_j | \Psi^* \rangle}{E^* - E'} \quad (4.26)$$

Este modelo é conhecido por Sum Over States (soma sobre os estados) e não foi utilizado de fato para calcular as polarizabilidades neste trabalho. Entretanto, é daqui que podemos visualizar que um menor GAP de energia HOMO-LUMO aumenta a polarizabilidade isotrópica, uma vez que é a principal excitação (PROCOPIO; CESAR,

2009), diminuindo o denominador da equação (4.26). Isto tem um impacto enorme ao adicionar funções de base difusas, que diminui a energia dos orbitais de fronteira, com um aumento considerável de polarizabilidade, como mostrado e discutido na Seção 5.1.

4.6 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

A inclusão da correlação eletrônica por meio da consideração de estados excitados se torna impraticável, até mesmo para moléculas razoavelmente pequenas. Ao aumentar a precisão do método, uma vez que o número de determinantes gerados é muito elevado, os cálculos exigem muito tempo computacional. Uma alternativa a este problema foi pensada ao utilizar a densidade eletrônica ρ como variável básica na descrição de sistemas eletrônicos. A teoria do funcional de densidade (DFT) se baseia nos teoremas de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) e, embora não necessite de fato de uma função de onda, a implementação baseando-se em uma expansão dos orbitais em um conjunto de base, como no método HF, permitiu a difusão desta metodologia. A energia em DFT é ser escrita como:

$$E = \sum_a \langle \chi_a | h(a) | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \langle \rho_a | \frac{1}{r_{ab}} | \rho_b \rangle + E^{XC}[\rho] \quad (4.27)$$

A equação (4.27) é muito semelhante à equação (4.6). O termo h são operadores de um elétron e também podem ser escritos em função da densidade eletrônica. Em especial, o operador de energia cinética é um funcional aproximado, proposto ao considerar um gás de elétrons não interagentes (KOHN; SHAN, 1965). Entretanto, ao utilizar a expansão em funções de base, a energia cinética real pode ser obtida. Os dois primeiros termos dessa equação não dizem respeito às contribuições de troca e correlação. Em uma comparação, no método Hartree-Fock, por exemplo, a troca é exata, mas sem nenhuma correlação. O último termo em (4.27), portanto, tem a função de carregar justamente estas contribuições e também é um funcional da densidade eletrônica, sendo o índice XC indicando troca (X) e correlação (C). Este último termo ainda pode trazer informações sobre a energia cinética real de um sistema de elétrons interagentes.

O procedimento para a obtenção da energia consiste na minimização em um procedimento análogo ao de Hartree-Fock. O método foi proposto por Kohn-Sham (KS) (KOHN; SHAN, 1965) e os operadores KS de um elétron são da forma:

$$\begin{aligned} h^{KS}(a) | \chi_a \rangle &= \epsilon_a^{KS} | \chi_a \rangle \\ h^{KS}(a) &= h(a) + \sum_b \int d'r_b \frac{\rho_b}{r_{ab}} + V_{XC} \end{aligned} \quad (4.28)$$

Em que V_{XC} é análogo a derivação da energia de troca e correlação em relação à densidade eletrônica. O sobrescrito no elemento de integração $d'r$ é só para indicar que a integração deve ser feita utilizando o Jacobiano correto para coordenadas esféricas, o que foi omitido para deixar a escrita mais limpa. Como cada operador KS depende da densidade eletrônica gerada pelos demais elétrons os autovalores ϵ_a^{KS} são obtidos em um ciclo autoconsistente. A expansão em um conjunto de funções de base de orbitais atômicos permite a otimização da densidade em um ciclo SCF. Para um conjunto completo de funções de base o valor da energia seria determinado de modo exato pelo ciclo variacional, a não ser por um único fato: o funcional de troca e correlação exato é desconhecido.

Os funcionais disponíveis lidam com diversas aproximações para a descrição de V^{XC} (SOUSA; FERNANDES; RAMOS, 2007), que são comumente divididos nas contribuições individuais de troca e correlação, visto que cada um destes, de forma independente, é um funcional da densidade. A primeira aproximação, LDA (Local Density Approximation) é a mais simples para representar V^{XC} . Considera-se apenas a densidade eletrônica de um gás de elétrons homogêneo para se obter os funcionais de troca e correlação em um determinado ponto no espaço. Descreve bem sistemas em que a densidade é isotrópica.

Densidades eletrônicas em sistemas reais muitas vezes são assimétricas, ou seja, não são uniformes. Tais assimetrias são consideradas ao avaliar o gradiente da densidade. Os modelos GGA (Generalized Gradient Approximation) são uma evolução significativa dos funcionais LDA. Funcionais de troca comumente utilizados foram desenvolvidos por Perdew e Beck no final da década de 1980. Já funcionais de correlação famosos do tipo GGA foram desenvolvidos por Lee, Yang e Parr, na mesma época (MORGON; COUTINHO, 2007).

Uma evolução aos funcionais do tipo GGA é adicionar mais informações além do gradiente da densidade eletrônica, como a inclusão do Laplaciano. Estes funcionais são conhecidos como meta-GGA (m-GGA). Funcionais híbridos GGA (h-GGA) possuem uma parte da energia de troca do método de Hartree-Fock. A porcentagem da troca de Hartree-Fock que é incorporada no funcional é determinada empiricamente para um conjunto de moléculas prototípicas a fim de estimar determinada propriedade, como por exemplo a energia de ionização (MORGON; COUTINHO, 2007). Funcionais do tipo h-GGA e m-GGA resultaram em um avanço significativo na previsão de propriedades via DFT. A forma e discussões mais detalhadas destes funcionais pode ser encontrada em (CRAMER, 2004; MORGON; COUTINHO, 2007; BURKE; WAGNER, 2013), que foram utilizados como base para este texto.

4.7 CÁLCULOS SOB CONDIÇÕES PERIÓDICAS DE CONTORNO

Considere que $P(x',y',z')$ seja um ponto em um plano e seja $A(a,b,c)$ um vetor perpendicular a ele. Para que um segundo ponto $Q(x,y,z)$ também seja parte deste plano, o segmento de reta PQ deve ser perpendicular a A . Isto é obtido quanto o produto escalar entre PQ e A é nulo:

$$\begin{aligned}(x - x')a + (y - y')b + (z - z')c &= 0 \\ xa + yb + zc &= x'a + y'b + z'c\end{aligned}\tag{4.29}$$

Isto implica que quando o produto escalar entre QA for igual para dois pontos quaisquer no espaço, ou seja um número constante, estes dois pontos estão no mesmo plano, que é o mesmo que contém P . Essa definição é importante, pois ondas tridimensionais harmônicas (MOYSÉS, 2002) são descritas por funções oscilatórias em que um produto escalar é encontrado na forma de:

$$\Phi(r) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}\tag{4.30}$$

Em que \vec{k} é o vetor de onda e \vec{r} representa qualquer ponto no espaço. A dependência temporal foi omitida e a função de onda Φ está em um tempo qualquer. Portanto, note que, para um dado vetor de onda, pontos no espaço que geram um plano, em que $\vec{k} \cdot \vec{r} = cte$, apresentam um mesmo valor da função de onda. Com isto, as frentes de onda, ou seja, a divisa das regiões do espaço que contenham a onda e o espaço logo a frente que não a contém, geram um conjunto de planos. Sendo assim, ondas que apresentam este comportamento, são conhecidas como ondas planas.

Uma determinada organização atômica repetida infinitamente no espaço define uma rede cristalina; os possíveis ordenamentos atômicos e moleculares são conhecidos como rede de Bravais (DAUTER; JASKOLSKIB, 2010). Nos cristais, a célula unitária contém o arranjo dos átomos a serem repetidos infinitamente e define as propriedades do sistema. Isso acontece pois o que é válido em uma determinada célula, é mimetizado para as adjacentes a partir de sucessivas translações. Com isto, o potencial $V(r)$ a qual um elétron é submetido tem caráter periódico, $V(r + R) = V(r)$, em que R é um vetor da rede de Bravais. Portanto, as condições de contorno utilizadas para resolver a equação de Schrödinger são periódicas. A partir do teorema de Bloch (KHORASANI, 2015), a solução da equação pode ser dada da forma:

$$|\Psi(r + R)\rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} |\Psi(r)\rangle\tag{4.31}$$

Note que a função de onda não necessita ser periódica, mas sim o potencial utilizado para descrevê-la. A função de onda transladada por um vetor R é simplesmente uma modulação por uma onda plana. Portanto, o procedimento para obtenção das soluções da equação pode ser feito de maneira similar aos métodos não periódicos, a partir da expansão em funções de base, impondo a condição de contorno adequada para sistemas cristalinos (ORLANDO et al., 2010). Uma outra maneira é expandir a função de onda em um conjunto de ondas planas, em que a própria função seria descrita por uma onda plana. Embora a utilização de uma base completa devesse fornecer o mesmo resultado, bases finitas diferem dos resultados da expansão de ondas planas. Entretanto, neste trabalho, utilizou-se a expansão em orbitais atômicos por trazerem maior conexão com o objetivo central, de entender o comportamento de átomos em moléculas e dos blocos construtores de cristais orgânicos (SANTOS, 2016).

4.8 TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS

A teoria quântica de átomos em moléculas (BADER, 1990) consiste no particionamento ao avaliar o gradiente e a matriz Hessiana da densidade eletrônica, ρ . A avaliação do gradiente permite obter os pontos críticos, de modo que nessas regiões há formações de mínimos ou máximos locais.

$$\nabla\rho = i\frac{\partial\rho}{\partial x} + j\frac{\partial\rho}{\partial y} + k\frac{\partial\rho}{\partial z} = \vec{0} \quad (4.32)$$

Em que o símbolo $\vec{0}$ indica que todas as componentes nas direções cartesianas i , j , k são nulas, e não somente a soma entre elas. A matriz Hessiana, A , avaliada nas coordenadas dos pontos críticos permite inferir sobre a concavidade da função.

$$A = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{bmatrix} \quad (4.33)$$

Por ser uma matriz simétrica, a diagonalização fornece um conjunto de três autovalores, λ , reais, associados aos eixos principais. Assim, é possível analisar a curvatura em três direções ortogonais, de modo que somente estas direções tenham componentes não nulas na matriz Hessiana diagonalizada, A' . Existem três pontos críticos típicos: máximos, em que a curvatura é negativa em todas as direções; mínimos, em que a curvatura é positiva em todas as direções e pontos de sela, em que uma direção apresenta componente negativa e as outras positivas, ou vice-versa.

$$\nabla^2\rho = Tr(A') = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (4.34)$$

A notação destes pontos críticos consiste em (a,b) de modo que a é o número de curvaturas não nulas e b é a soma do sinal algébrico de cada λ . Para estruturas em que a densidade é tridimensional, $a = +3$. Uma região de máximo ocorre sobre os núcleos atômicos, de modo que o ponto seja (+3,-3). Uma região de mínimo ocorre no centro de estruturas de gaiola, sendo o ponto (+3,+3). Pontos de sela com duas curvaturas negativas e uma positiva ocorrem nos pontos críticos de ligação (+3,-1). Já os pontos de sela com duas direções positivas e uma negativa ocorrem para os pontos críticos de anel (+3,+1).

As linhas de campo formadas pelo gradiente da densidade eletrônica começam em regiões de mínimo e terminam em regiões de máximo. O vetor gradiente define a direção de maior crescimento de uma função e, portanto, todas as trajetórias próximas a um núcleo convergem para este núcleo. Quando o produto escalar entre o vetor gradiente e o vetor normal à um plano tangente a uma superfície qualquer é nulo, ou seja, vetores perpendiculares, define-se o que se chama de superfície de fluxo zero (SFZ) (KUMAR; GADRE, 2016; SITE, 2000). Isto quer dizer que as SFZ não são atravessadas por qualquer trajetória do vetor gradiente, uma vez que este vetor está contido no próprio plano tangente à superfície. É exatamente por não haver fluxo de densidade eletrônica nestas superfícies que se definem a partir daí as fronteiras e volumes das bases atômicas ω .

A boa definição das fronteiras e o particionamento da densidade eletrônica em bases atômicas permite calcular propriedades quântomecânicas atômicas (MATTA; BOYD; BECKE, 2007). Seja um operador \hat{O} , o valor esperado deste operador é dado pela integração da densidade eletrônica no volume compreendido pela base atômica. A soma para todas as bases resultam nas propriedades moleculares.

$$\langle \hat{O} \rangle_{\omega} = \int_{\omega} d\omega (\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle) \quad (4.35)$$

4.8.1 A TRANSFERIBILIDADE DO MOMENTO DE DIPOLO

O momento de dipolo permanente de uma base atômica $\mu(\omega)$ depende de duas componentes: uma que considera a polarização $\mu_p(\omega)$ e outra relativa à translação de cargas $\mu_c(\omega)$ (BADER et al., 1987; BADER, 1990).

$$\mu(\omega) = \mu_p(\omega) + \mu_c(\omega) = \int_{\omega} d\omega \langle \psi | \hat{\mu} | \psi \rangle + [R_{\omega} - R_0]q(\omega) \quad (4.36)$$

Em que R_{ω} é a coordenada atômica, R_0 é a origem do sistema e $q(\omega)$ é a carga desta base. Para que o momento de dipolo seja transferível é necessário a remoção da dependência com a origem. Com isto, a componente translacional pode ser convertida em

$$\mu_c(\omega) = \sum_{\Lambda} q(\omega|\Lambda) [R_{BCP} - R_{\omega}] \quad (4.37)$$

Em que $q(\omega|\Lambda)$ é a carga induzida em ω dada a ligação com Λ e R_{BCP} é a localização do ponto crítico de ligação entre as duas bases. A soma deve ser feita para todos os átomos ligados à ω . Uma vez que se tenha o momento de dipolo atômico, a polarizabilidade atômica pode ser obtida por derivação numérica (Finite Field):

$$\alpha_{ij}(\Omega) = \lim_{F_j \rightarrow 0} \frac{\mu_i^{F_j}(\Omega) - \mu_i^0(\Omega)}{F_j} \quad (4.38)$$

Aplica-se um campo elétrico constante, separadamente, nas três direções cartesianas e com isto obtém-se o momento de dipolo sob o campo externo. Assim, o tensor de polarizabilidade é obtido numericamente de acordo com a equação (4.38). O campo aplicado deve ser baixo suficiente, na ordem de 0,001 u.a., para que a variação do momento de dipolo seja proporcional ao campo aplicado (KRAWCZUK; PÉREZ; MACCHI, 2014). A visualização dos tensores de polarizabilidade pode ser feita a partir da diagonalização do tensor, em que os autovalores são proporcionais aos eixos dos elipsoides. Para que a representação seja ajustada ao tamanho da molécula e possível no mesmo espaço, um fator de escala pode ser aplicado ao considerar $\text{Å}^3 \equiv \text{Å}$. Neste trabalho um fator de escala de $0,2\text{Å}^{-2}$ foi utilizado. Por fim, o volume do tensor se relaciona à sua isotropia α_{iso} , enquanto a forma se relaciona à anisotropia $\Delta\alpha$.

$$\begin{aligned} \alpha_{iso} &= \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \\ \Delta\alpha &= \left\{ \frac{1}{2}[3Tr(\alpha^2) - (Tr\alpha)^2] \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (4.39)$$

As componentes do tensor de suscetibilidade elétrica em um cristal χ_{ij} podem ser calculados a partir da polarizabilidade da célula unitária $\chi_{ij} = (4\pi/V)\alpha_{ij}$, em que V é o volume da célula. O tensor dielétrico é dado por $\epsilon_{ij} = \chi_{ij} + \delta_{ij}$ em que δ_{ij} é o delta de Kronecker. Obtém-se, então, os índices de refração: $n_i = (\epsilon_{ii})^{1/2}$.

III RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 CÁLCULOS EM FASE GASOSA

5.1 CÁLCULOS *AB INITIO*

Conforme Seção 4.5, a polarizabilidade pode ser descrita como uma soma de estados. Desta maneira, quanto menor a diferença de energia entre os orbitais ocupados e não ocupados, em especial HOMO e LUMO, maior a polarizabilidade isotrópica, uma vez que as excitações são facilitadas. Estas promovem elétrons para regiões mais afastadas dos núcleos e, portanto, funções de base difusas são extremamente relevantes para obter valores precisos de polarizabilidade. Esta constatação é evidenciada com os resultados HF, em que ao adicionar funções difusas, diminui-se a diferença de energia (GAP) HOMO-LUMO e aumenta-se a polarizabilidade, conforme Tabela 1. A relação GAP HOMO-LUMO e polarizabilidade só pode ser feita para o mesmo composto ao analisar diferentes métodos de cálculo de estrutura eletrônica e não pode ser utilizado como parâmetro de comparação entre moléculas distintas. Embora também haja dependência dos momentos de dipolo de transição entre o estado fundamental e os excitados, utilizar a susceptibilidade elétrica é uma alternativa para comparação entre moléculas, uma vez que esta é a polarizabilidade normalizada pelo volume. Em geral, aquelas com menores GAP HOMO-LUMO tendem a ser mais susceptíveis. Entretanto, o objetivo desta seção é a comparação entre métodos de cálculo de estrutura eletrônica e, portanto, a análise de polarizabilidades é preferível.

A importância de se utilizar conjuntos de bases completos é conhecida (ELKING et al., 2011; SANTOS; KRAWCZUK; MACCHI, 2015). Com isto, para os cálculos HF e MP2 foram testadas três funções de base polarizadas do conjunto de Dunning, cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ e estas mesmas três acrescidas de funções difusas, aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ. As energias obtidas para um mesmo Hamiltoniano diminuem ao aumentar a função de base, como esperado. Entretanto, a polarizabilidade isotrópica é consideravelmente maior ao adicionar funções de difusão, mesmo que estas bases sejam menores - o GAP HOMO-LUMO é consideravelmente menor ao adicionar este tipo de função (ver Tabelas 9 e 10 - Apêndice A). Assim, a difusão é mais significativa que o desdobramento de valência. Para cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ há um grande aumento de polarizabilidade entre a menor e a maior. Para bases difusas, esta diferença entre a menor e a maior é muito baixa. Por esta razão, os cálculos CISD e CCSD (computacionalmente

Tabela 1 – energias dos orbitais HOMO e LUMO (u.a.) e polarizabilidade isotrópica (u.a.) para ureia, ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato calculadas com HF utilizando diferentes funções de base

	BASE	HOMO	LUMO	GAP	α_{iso}
Ureia	cc-pvdz	-0,39008	0,15460	0,54468	23,6
	cc-pvtz	-0,39995	0,11541	0,51536	27,7
	cc-pvqz	-0,40335	0,09144	0,49479	29,9
	aug-cc-pvdz	-0,40418	0,02248	0,42666	32,1
	aug-cc-pvtz	-0,40502	0,01724	0,42226	32,4
	aug-cc-pvqz	-0,40516	0,01484	0,42000	32,5
Ac. Suc.	cc-pvdz	-0,44562	0,16717	0,61279	48,2
	cc-pvtz	-0,4518	0,13101	0,58281	53,7
	cc-pvqz	-0,45401	0,10581	0,55982	56,3
	aug-cc-pvdz	-0,45411	0,03154	0,48565	57,8
	aug-cc-pvtz	-0,45484	0,02598	0,48082	58,4
	aug-cc-pvqz	-0,45494	0,02309	0,47803	58,6
p-Nitro.	cc-pVDZ	-0,31776	0,06763	0,38539	81,3
	cc-pVTZ	-0,32030	0,06272	0,38302	89,3
	cc-pVQZ	-0,32164	0,05914	0,38078	93,7
	aug-cc-pVDZ	-0,32179	0,01823	0,34002	97,3
	aug-cc-pVTZ	-0,32240	0,01345	0,33585	97,7
	aug-cc-pVQZ	-0,32249	0,01116	0,33365	97,7
4-mercapto.	cc-pVDZ	-0,27229	0,07554	0,34783	76,9
	cc-pVTZ	-0,27798	0,06812	0,34610	86,0
	cc-pVQZ	-0,28008	0,06403	0,34411	91,4
	aug-cc-pVDZ	-0,28097	0,00972	0,29069	95,6
	aug-cc-pVTZ	-0,28116	0,00605	0,28721	97,2
	aug-cc-pVQZ	-0,28118	0,00413	0,28531	97,4
Metil.	cc-pvdz	-0,35207	0,08802	0,44009	81,6
	cc-pvtz	-0,35417	0,08184	0,43601	89,3
	cc-pvqz	-0,35517	0,07849	0,43366	93,0
	aug-cc-pvdz	-0,35513	0,03118	0,38631	95,8
	aug-cc-pvtz	-0,35555	0,02565	0,38120	95,9
	aug-cc-pvqz	-0,35562	0,02255	0,37817	95,9

mais custosos que HF e MP2) foram realizados utilizando somente cc-pVDZ e aug-cc-pVDZ, uma vez que as polarizabilidades obtidas utilizando aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ para MP2 e HF são praticamente iguais e melhores que todos aqueles que foram feitos sem inclusão de funções difusas. Pela Figura 1 percebem-se que bons resultados tanto da forma do tensor como do seu volume são obtidos já com aug-cc-pVDZ. A análise dos grupos funcionais também apresenta comportamento equivalente, mostrando a clara importância de funções difusas não só para moléculas, mas também para blocos construtores. Para estes resultados, ver Figura 3 e Tabelas 11 e 12 - Apêndice A.

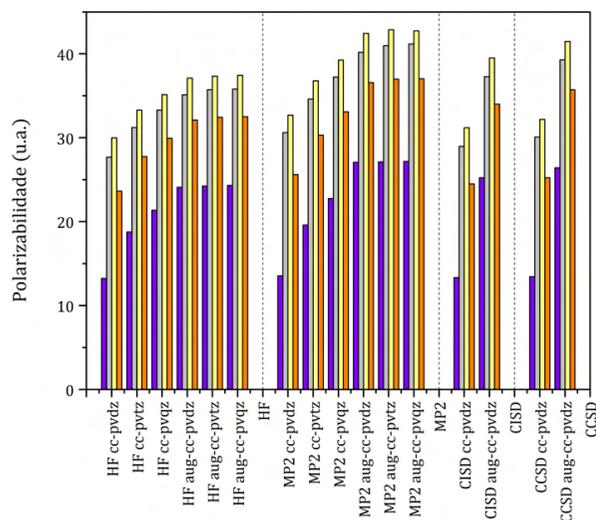
O cálculo CCSD/aug-cc-pVDZ apresentou a maior energia de correlação eletrônica

em módulo e portanto é utilizado como referência para os cinco compostos e para os respectivos grupos funcionais. Em métodos CC, níveis mais altos de correlação são considerados de maneira iterativa, de modo a introduzir excitações triplas, CCSDT (SCUSERIA; Schaefer III, 1988) ou quádruplas, CCSDTQ (KUCHARSKI; BARTLETT, 1992). Entretanto, este alto nível de correlação eletrônica não representa um papel tão significativo em agregados grandes (HAMMOND et al., 2009). Os valores de polarizabilidade obtidos com CISD são levemente maiores aos obtidos por HF, mas menores que CCSD. Para MP2 os valores foram acima da referência CCSD, o que também é constatado por (ELKING et al., 2011). Como a polarizabilidade depende da diferença de momento de dipolo entre estados com e sem campo aplicado, que depende da diferença de energia, não há como prever por correlação eletrônica, qual método fornece maiores valores de polarizabilidade. Um conjunto de erros sistemáticos no cálculo de energia poderia fornecer resultados ópticos tão bons quanto os cálculos mais correlacionados. Como a polarizabilidade pode ser descrita por uma soma de estados excitados, o que se pode inferir é que a inclusão da correlação eletrônica nos métodos *ab initio* aumenta a polarizabilidade, uma vez que estes já incorporam as excitações.

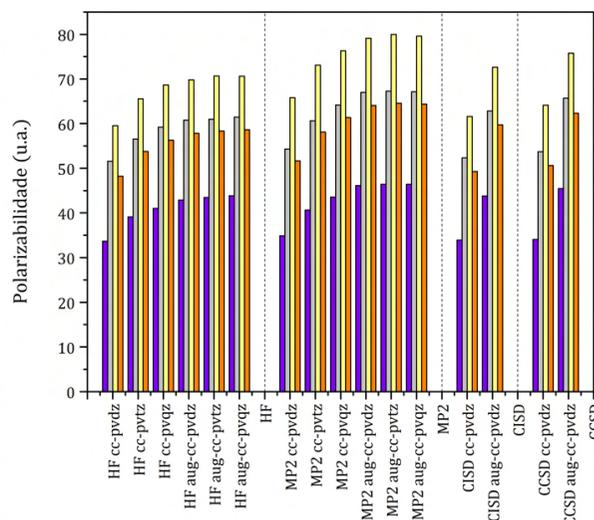
Os resultados obtidos com CISD apresentam energia de correlação menor se comparados aos MP2, que inclui somente excitações duplas, e CCSD, como visto na Figura 2. Como a energia em MP2 vem de uma série perturbativa truncada, a energia pode ser menor que a real, embora para estas moléculas esteja acima de CCSD, que por sua vez também não é variacional, apesar de que o teorema possa ser aplicado na teoria, mas inviável na prática. A descrição do Hamiltoniano para CISD faz com que não haja extensividade no método, devido a algumas 'restrições' de excitações. Pode-se exemplificar pensando que a energia de uma molécula A_2 arbitrária, com átomos muito afastados de forma que quase não haja interação interatômica, é maior do que se calculada a energia de A e duplicada. Isto ocorre pois há menos possibilidades de se gerar determinantes excitados para a molécula do que se considerarmos o número permitido para $2A$, calculados separadamente. No CISD as excitações não são obtidas por produtos de determinantes, ou seja, não há uma excitação tripla, por exemplo, por meio de produtos de funções de onda mono e duplamente excitadas, o que acarreta na menor possibilidade de excitações para A_2 que para $2A$, calculados separadamente. Em cálculos separados, ao multiplicar as funções de onda de cada A mono e duplamente excitadas para obter a função total de A_2 , se obtém excitações quádruplas e triplas, ou seja, mais excitações do que em um único cálculo de A_2 . Para corrigir esta falha, o método QCI, CI-quadrado, considera também alguns termos desconexos para gerar excitações de ordens maiores e com isto corrige-se o problema da extensividade; entretanto, não foi utilizado neste trabalho. Para CCSD e MP2, a descrição do Hamiltoniano faz com que não haja estes tipo de limitação. Os aspectos, exemplos e demonstrações sobre extensividade pode ser obtido em (MORGON; COUTINHO, 2007).

Figura 1 – polarizabilidades moleculares (u.a.) da ureia, ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato calculadas utilizando diferentes níveis de cálculo *ab initio* e funções de base. Em roxo, α_{11} ; em cinza α_{22} ; em amarelo α_{33} e em laranja α_{iso}

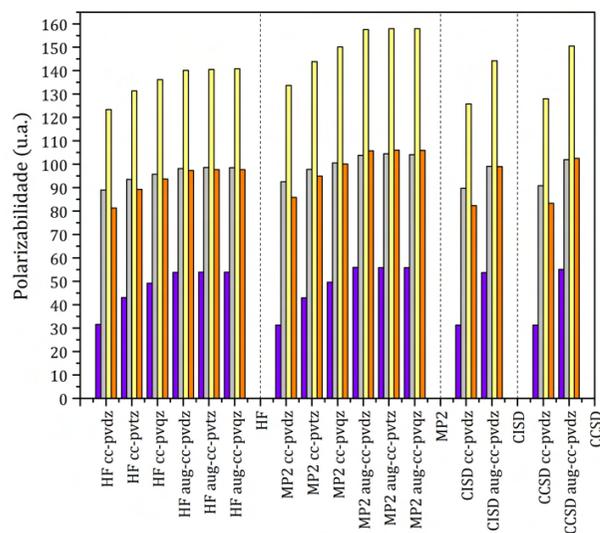
(a) Ureia



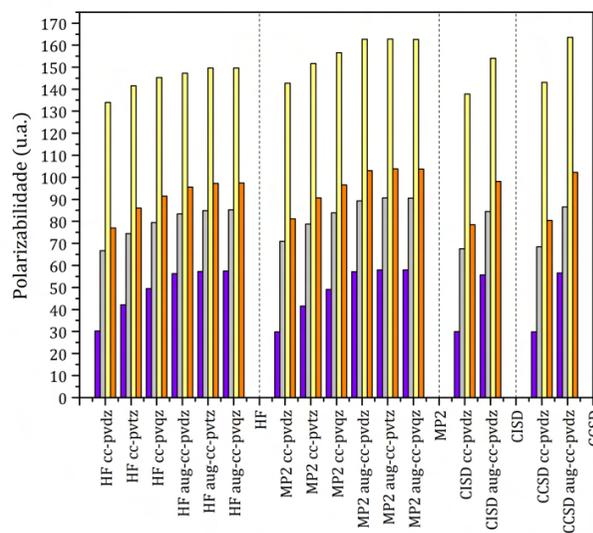
(b) Ac. Succínico



(c) p-Nitroanilina



(d) 4-Mercaptopiridina



(e) Metilbenzoato

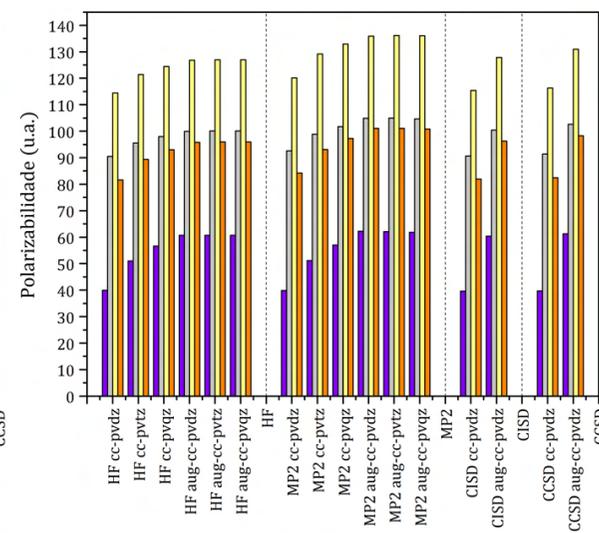


Figura 2 – energia de correlação eletrônica (u.a.) da ureia, ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato para MP2, CISD e CCSD utilizando as funções de base cc-pVDZ e aug-cc-pVDZ

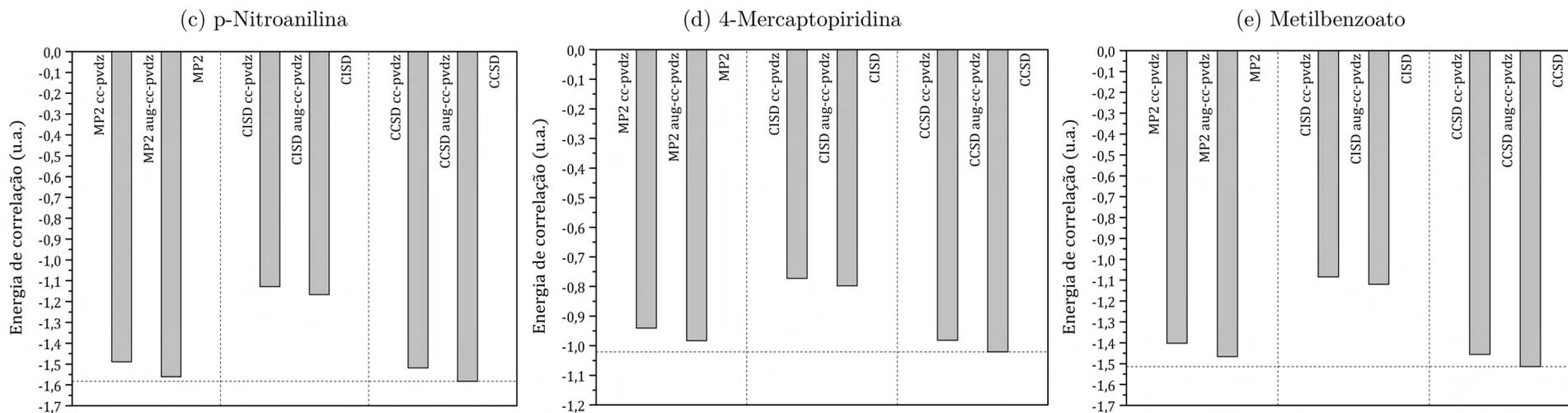
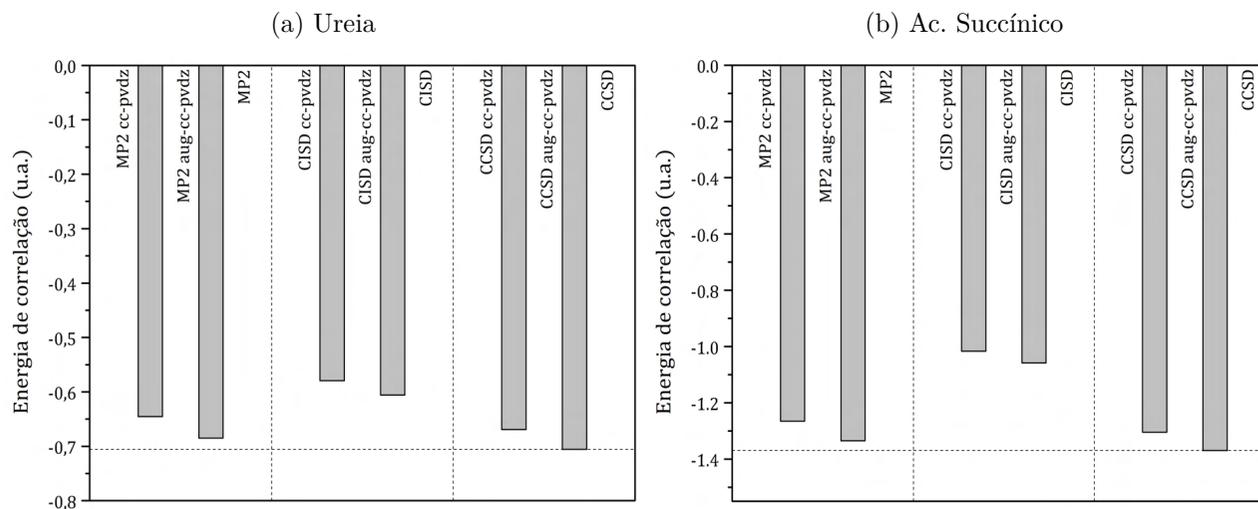
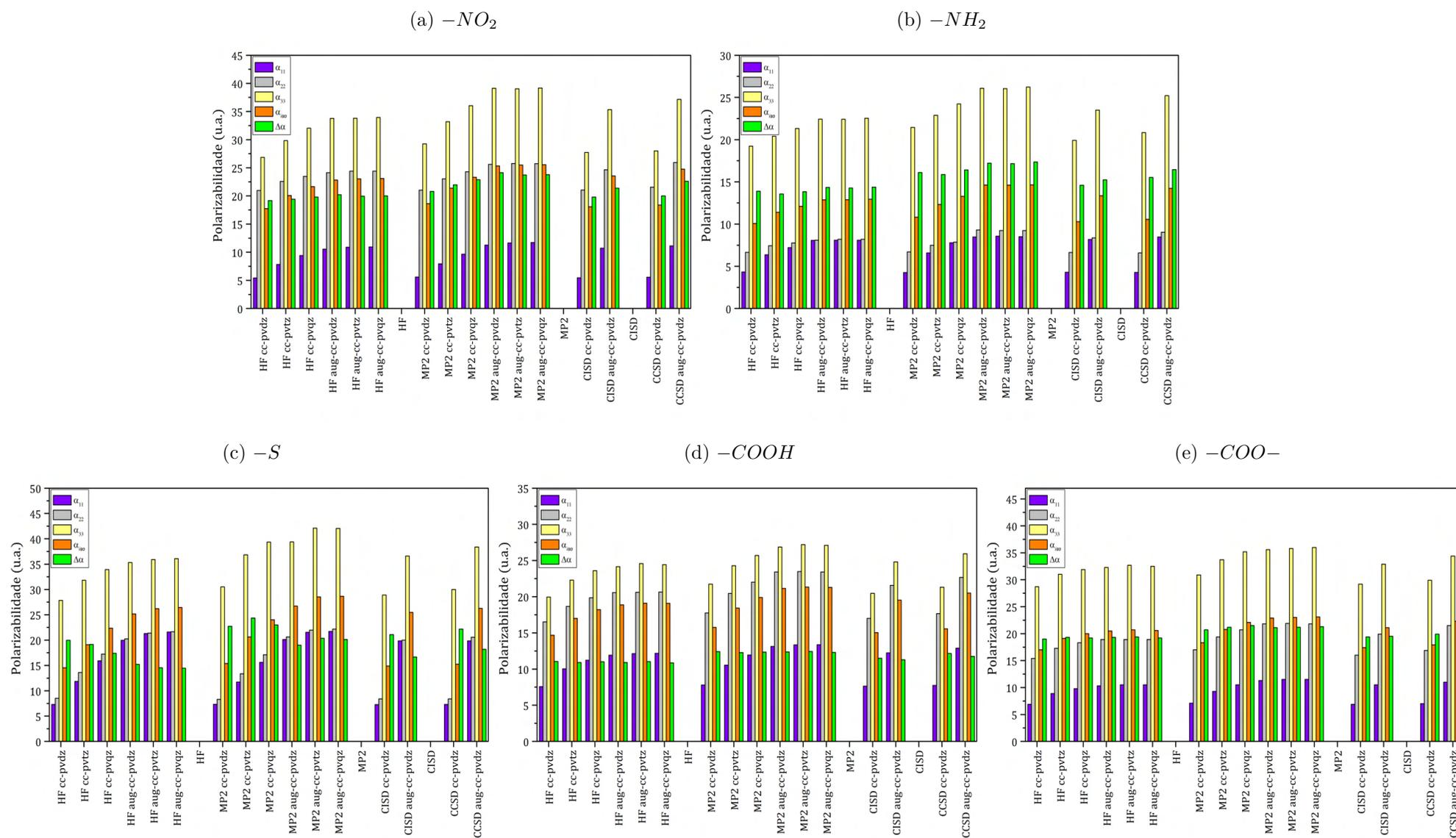


Figura 3 – polarizabilidades (u.a.) dos grupos funcionais do ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato calculadas utilizando diferentes níveis de cálculo *ab initio* e funções de base. Em roxo, α_{11} ; em cinza α_{22} ; em amarelo α_{33} , em laranja α_{iso} e em verde $\Delta\alpha$



5.2 CÁLCULOS DFT

Foram testados trinta funcionais DFT/aug-cc-pVDZ a fim de ranqueá-los, sendo a referência o cálculo CCSD/aug-cc-pVDZ. Os funcionais abrangem concepções de natureza local e não local, utilizando as definições de (SOUSA; FERNANDES; RAMOS, 2007). Os resultados numéricos estão dispostos nas Tabelas 13 e 14 - Apêndice A. Em azul escuro, o funcional LDA; em azul claro, funcionais do tipo GGA; em cinza, meta GGA (m-GGA); em amarelo, funcionais híbridos (h-GGA); em verde, híbridos e meta GGA (hm-GGA) e por fim, em rosa, funcionais com correção de longo alcance (lc-GGA). Bons resultados para funcionais lc-GGA e hm-GGA são conhecidos (SANTOS; KRAWCZUK; MACCHI, 2015; GORDON; HAIT, 2018; WU; KALUGINA; THAKKAR, 2015) e por isto estes foram mais explorados neste trabalho, sendo oito para cada conjunto.

Para as cinco moléculas o funcional LDA apresentou a maior energia. Funcionais GGA, m-GGA, h-GGA e hm-GGA apresentaram valores abaixo da referência e relativamente próximos entre si, com exceção de B3P86, que apresentou resultados bem abaixo nos cinco casos. A correção de longo alcance se mostrou eficiente de modo que foram os melhores funcionais para reproduzir a energia de CCSD nas cinco moléculas, mas nem sempre as melhores polarizabilidades (embora também sejam bons para esta propriedade). As tendências podem ser visualizadas nas Figuras 4 e 5. O valor de energia propriamente não permite inferir qual melhor funcional para cálculos de polarizabilidade, uma vez que um conjunto de erros sistemáticos ou aleatórios pode ocasionar em uma péssima concordância em energia, mas excelente em polarizabilidade, já que esta é calculada por diferenciação a partir de estados excitados por um campo elétrico externo. A correlação eletrônica no cálculo DFT não ocorre por inclusão explícita de estados excitados a partir da função de onda HF e, desta forma, os resultados podem apresentar valores isotrópicos inferiores que o cálculo HF, como ocorre para os funcionais lc-BP86, lc-BB95 e lc-OLYP na 4-mercaptopiridina; embora, em geral, funcionais DFT apresentam valores maiores.

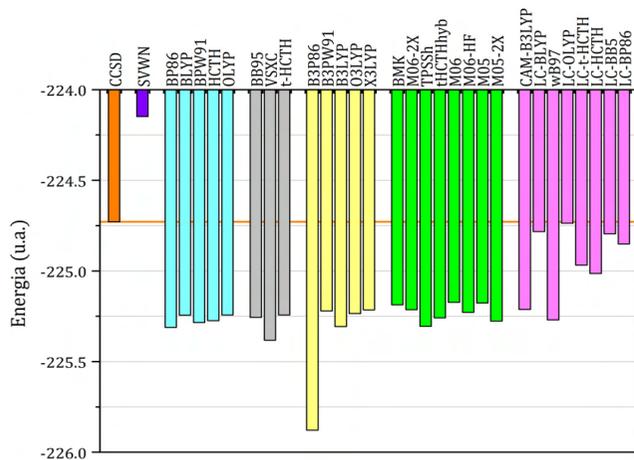
Funcionais GGA e LDA apresentaram, nos cinco casos, a maior polarizabilidade, seguidos, em ordem decrescente, por m-GGA, h-GGA, hm-GGA e lc-GGA. Para a ureia, ácido succínico, p-nitroanilina e metilbenzoato os resultados são bem semelhantes: funcionais LDA, GGA, m-GGA e h-GGA apresentam valores acima da referência. Cálculos envolvendo hm-GGA e lc-GGA apresentam boa concordância com a referência e em alguns casos valores inferiores. Para a 4-Mercaptopiridina, todos os funcionais apresentaram resultados inferiores à referência. Funcionais LDA e GGA apresentaram os melhores resultados, de modo contrário à tendência das outras moléculas. A exceção foi o funcional M06-HF (hm-GGA) que, para os cinco casos, reproduziu satisfatoriamente os valores de cada componente do tensor diagonalizado, bem como o valor isotrópico.

O funcional M06-HF não tem nenhuma aparente vantagem em reproduzir a energia

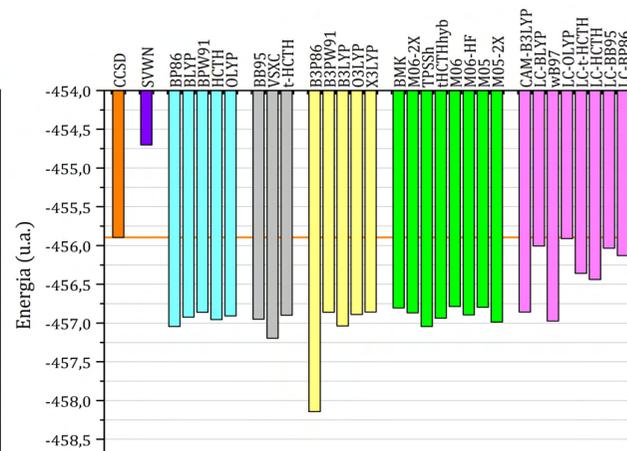
da molécula em seu estado fundamental, mas precisamos olhar para os estados excitados para entender por que este funcional é particularmente útil para as polarizabilidades. Na verdade, a chave para este entendimento está na componente de troca deste funcional. No método Hartree-Fock a interação de Coulomb é exatamente compensada e com isto um elétron não interage com ele mesmo. Entretanto, em funcionais DFT a parte de troca é aproximada, o que faz com que haja auto-interação dos elétrons (MORGON; COUTINHO, 2007). O funcional M06-HF considera exatamente a troca de HF, ou seja, o problema da auto-interação é minimizado. Mas qual o impacto da auto-interação na polarizabilidade? Ora, se a interação entre elétrons promove excitações, a auto-interação facilitaria ainda mais o fluxo eletrônico. É nitidamente visível que funcionais LDA e GGA apresentam polarizabilidades bem acima daqueles cuja troca seja parcial ou totalmente vinda de Hartree-Fock, ou seja, funcionais híbridos. Na realidade a energia de excitação de elétrons mais afastados pode ser drasticamente subestimada pela auto-interação (DREUW; HEAD-GORDON, 2004), o que faz com que, de fato, aumente-se a polarizabilidade. Indo além, funcionais de correção de longo alcance são obtidos dividindo o termo de troca em duas partes (PRADO, 2014). A primeira, para interações mais curtas e a segunda para interações mais distantes. Para as interações mais distantes este termo é exato, ou seja, contorna-se o problema da auto-interação, o que justifica as menores polarizabilidades, em geral, para funcionais lc-GGA. O trabalho de (BATISTA, 2014) traz o GAP HOMO-LUMO para algumas moléculas calculados com diferentes funcionais. Como esperado, os funcionais de longo alcance apresentam os maiores valores.

Figura 4 – energias obtidas a partir de cálculos DFT/aug-cc-pVDZ utilizando diferentes funcionais para ureia, ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato. Os conjuntos de funcionais, da esquerda para a direita, em roxo, LDA; em azul claro, GGA; em cinza, m-GGA; em amarelo, h-GGA; em verde, hm-GGA e em rosa: lc-GGA. Em laranja, a referência

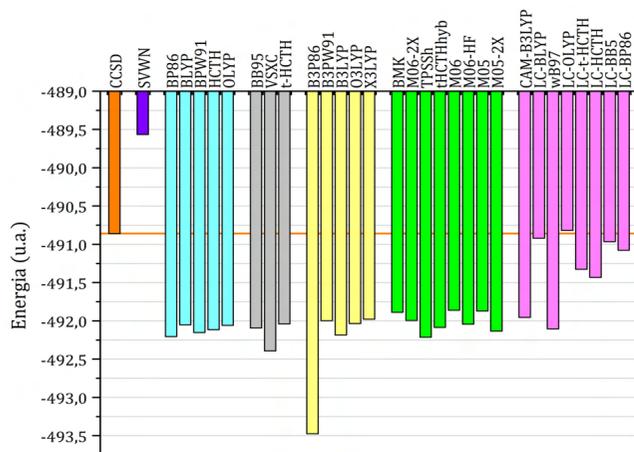
(a) Ureia



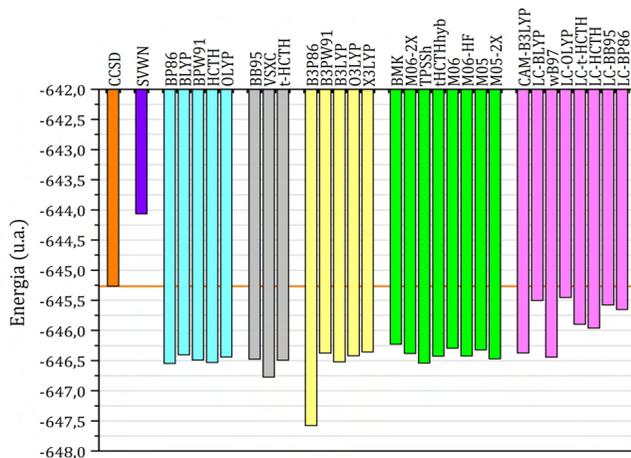
(b) Ac. Succínico



(c) p-Nitroanilina



(d) 4-Mercaptopiridina



(e) Metilbenzoato

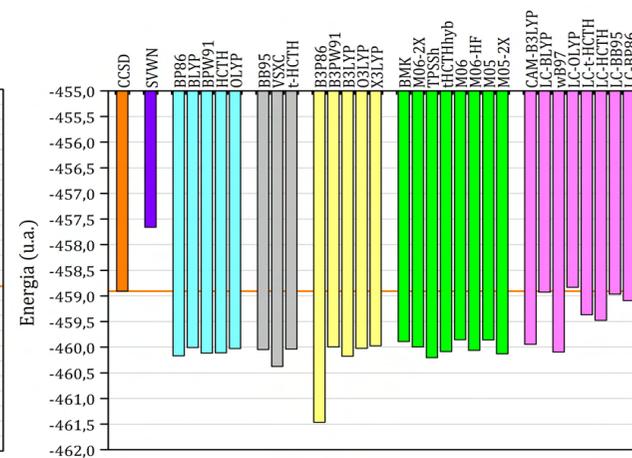
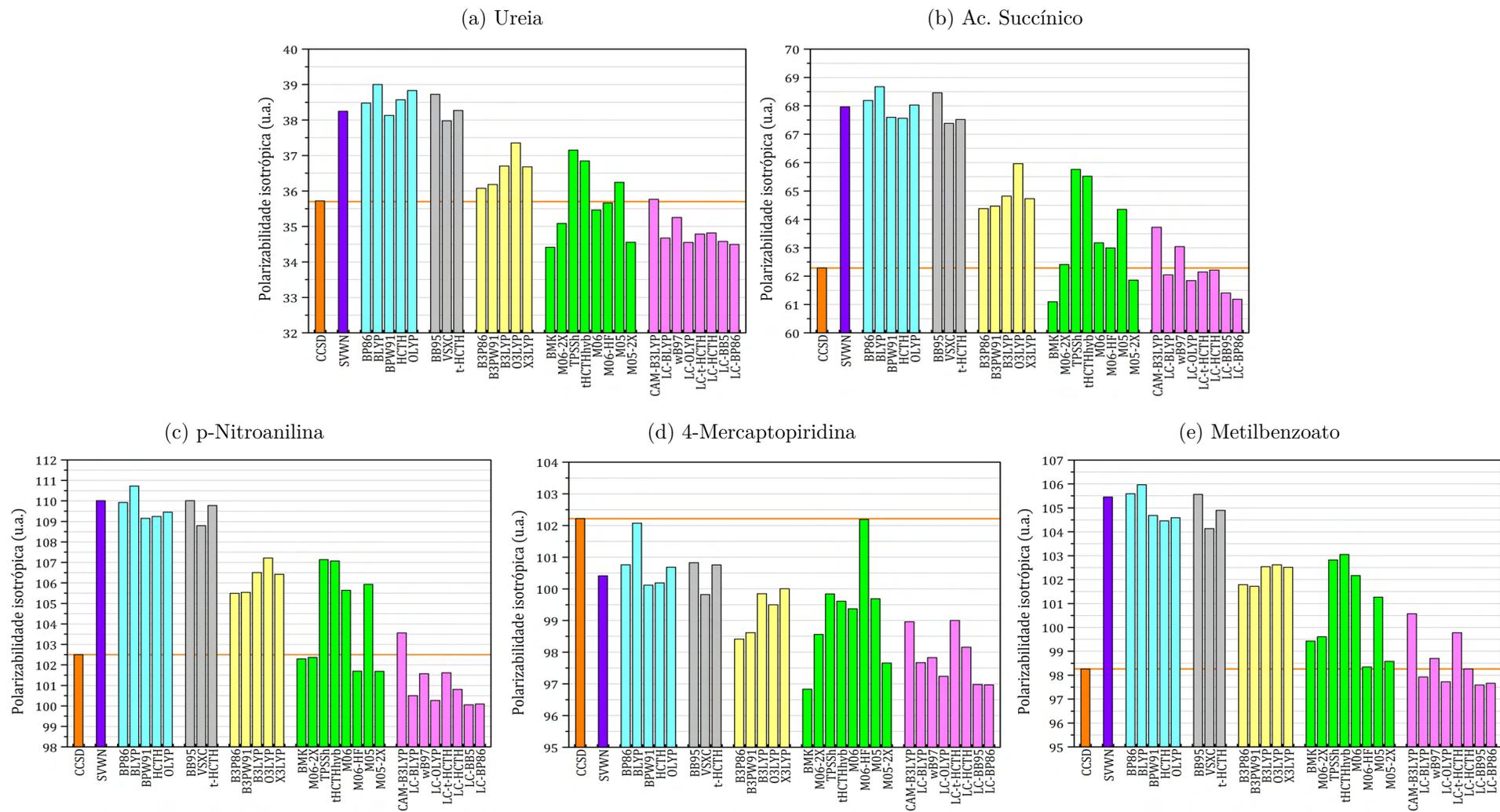


Figura 5 – polarizabilidades moleculares obtidas a partir de cálculos DFT/aug-cc-pVDZ utilizando diferentes funcionais para ureia, ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato. Os conjuntos de funcionais, da esquerda para a direita, em roxo, LDA; em azul claro, GGA; em cinza, m-GGA; em amarelo, h-GGA; em verde, hm-GGA e em rosa: lc-GGA. Em laranja, a referência

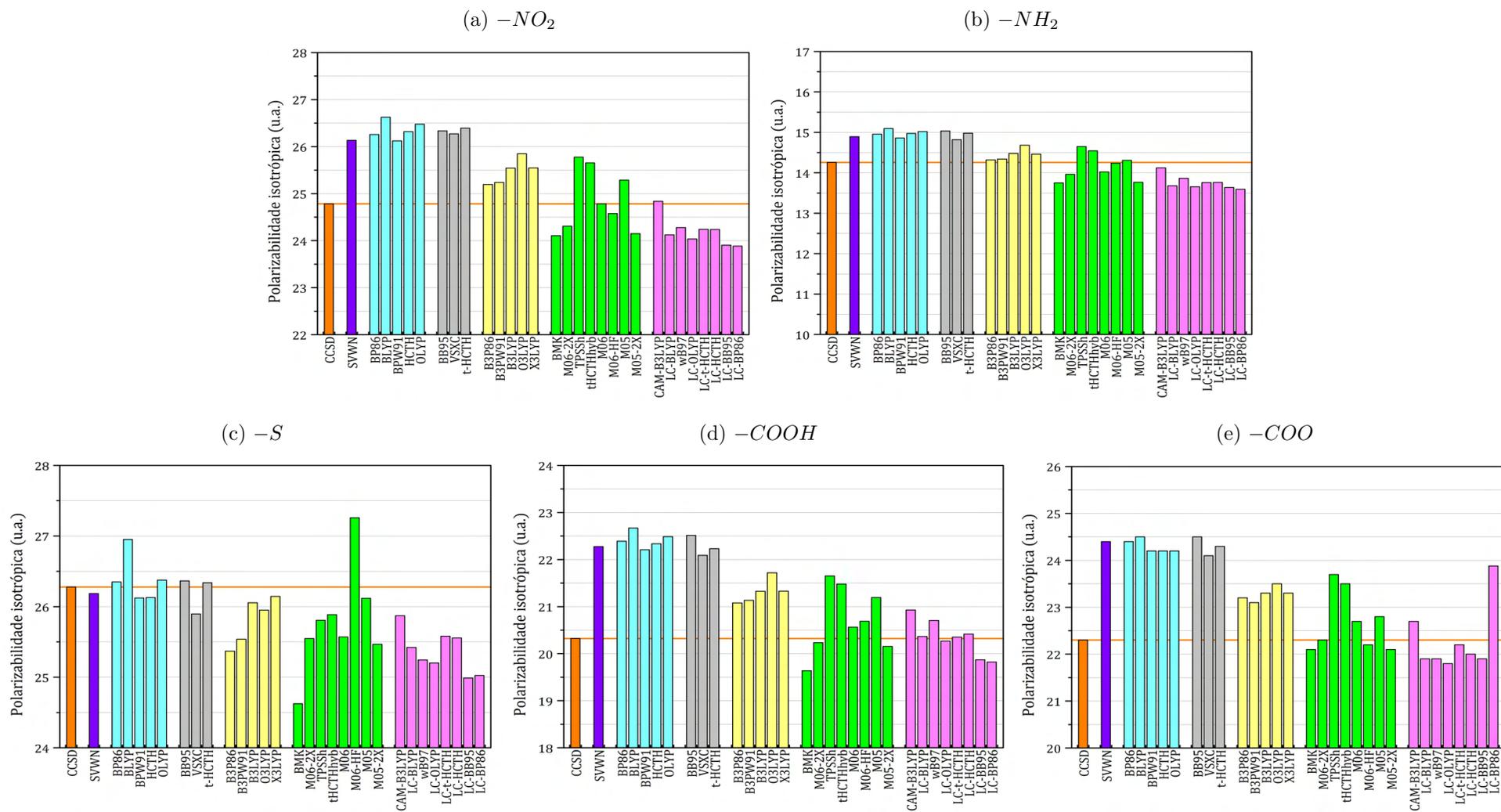


Os grupos funcionais também apresentam tendências semelhantes, sendo os conjuntos hm-GGA e lc-GGA os melhores para reproduzir o cálculo CCSD. O enxofre, presente na 4-mercaptopiridina apresenta valores isotrópicos maiores que a referência, contrariando a tendência molecular com erro na ordem de 4%. O funcional M06-HF se mostrou eficiente, portanto, para reproduzir não só os valores isotrópicos moleculares, mas também para grupos funcionais. Uma abordagem mais detalhada sobre o enxofre e as contribuições atômicas será dada na seção seguinte. Com isto, para o análise das polarizabilidades atômicas e para o cálculo da densidade eletrônica de agregados finitos utilizaram-se os resultados obtidos a partir de cálculos M06-HF/aug-cc-pVDZ. Abaixo, os resultados isotrópicos para os grupos funcionais.

Tabela 2 – polarizabilidades isotrópicas dos grupos funcionais (u.a.) ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato obtidas a partir de cálculos DFT/aug-cc-pVDZ utilizando diferentes funcionais

FUNCIONAL	$-NO_2$	$-NH_2$	$-S$	$-COOH$	$-COO-$
SVWN	26,1	14,9	26,2	22,3	24,4
BP86	26,3	15,0	26,4	22,4	24,4
BLYP	26,6	15,1	27,0	22,7	24,5
BPW91	26,1	14,9	26,1	22,2	24,2
HCTH	26,3	15,0	26,1	22,3	24,2
OLYP	26,5	15,0	26,4	22,5	24,2
BB95	26,3	15,0	26,4	22,5	24,5
VSXC	26,3	14,8	25,9	22,1	24,1
t-HCTH	26,4	15,0	26,3	22,2	24,3
B3P86	25,2	14,3	25,4	21,1	23,2
B3PW91	25,2	14,3	25,5	21,1	23,1
B3LYP	25,5	14,5	26,1	21,3	23,3
O3LYP	25,8	14,7	26,0	21,7	23,5
X3LYP	25,5	14,5	26,1	21,3	23,3
BMK	24,1	13,8	24,6	19,6	22,1
M06-2X	24,3	14,0	25,5	20,2	22,3
TPSSh	25,8	14,7	25,8	21,7	23,7
tHCTHhyb	25,7	14,5	25,9	21,5	23,5
M06	24,8	14,0	25,6	20,6	22,7
M06-HF	24,6	14,2	27,3	20,7	22,2
M05	25,3	14,3	26,1	21,2	22,8
M05-2X	24,1	13,8	25,5	20,2	22,1
CAM-B3LYP	24,8	14,1	25,9	20,9	22,7
LC-BLYP	24,1	13,7	25,4	20,4	21,9
wB97	24,3	13,9	25,2	20,7	21,9
LC-OLYP	24,0	13,7	25,2	20,3	21,8
LC-t-HCTH	24,2	13,8	25,6	20,4	22,2
LC-HCTH	24,2	13,8	25,6	20,4	22,0
LC-BB95	23,9	13,6	25,0	19,9	21,9

Figura 6 – polarizabilidades dos grupos funcionais do ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato obtidas a partir de cálculos DFT/aug-cc-pVDZ. Os conjuntos de funcionais, da esquerda para a direita, em roxo, LDA; em azul claro, GGA; em cinza, m-GGA; em amarelo, h-GGA; em verde, hm-GGA e em rosa: lc-GGA. Em laranja, a referência



5.3 POLARIZABILIDADES ATÔMICAS

Na Figura 7 são apresentados os tensores de polarizabilidade atômicos calculados com M06-HF/aug-cc-pVDZ. Em branco, átomos de hidrogênio, em cinza, carbonos, em vermelho, oxigênios, em azul, nitrogênios e em amarelo, enxofre. Os tensores estão bem orientados ao longo dos eixos das ligações químicas, conforme esperado do fato de que ligações químicas são mais polarizáveis que regiões deficientes de elétrons. Os tensores atômicos para os cinco compostos são muito semelhantes se comparado CCSD/aug-cc-pVDZ com M06-HF/aug-cc-pVDZ. Para exemplificar, a Figura 8 apresenta os tensores atômicos para os compostos aromáticos com estes dois níveis de cálculo. A mesma excelente concordância é obtida também para os compostos não aromáticos. Com isto não só o volume do tensor (isotropia) mas também a forma (anisotropia) é bem reproduzida.

Figura 7 – tensores de polarizabilidade atômicos da ureia, ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato calculados a partir do cálculo M06-HF/aug-cc-pVDZ

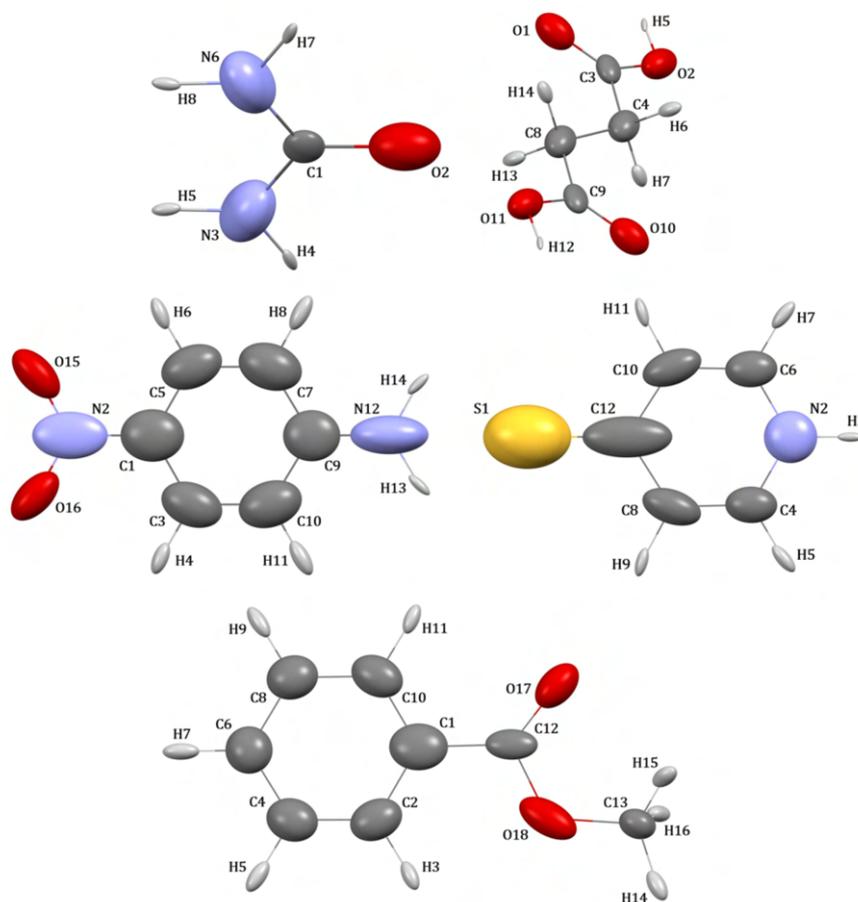
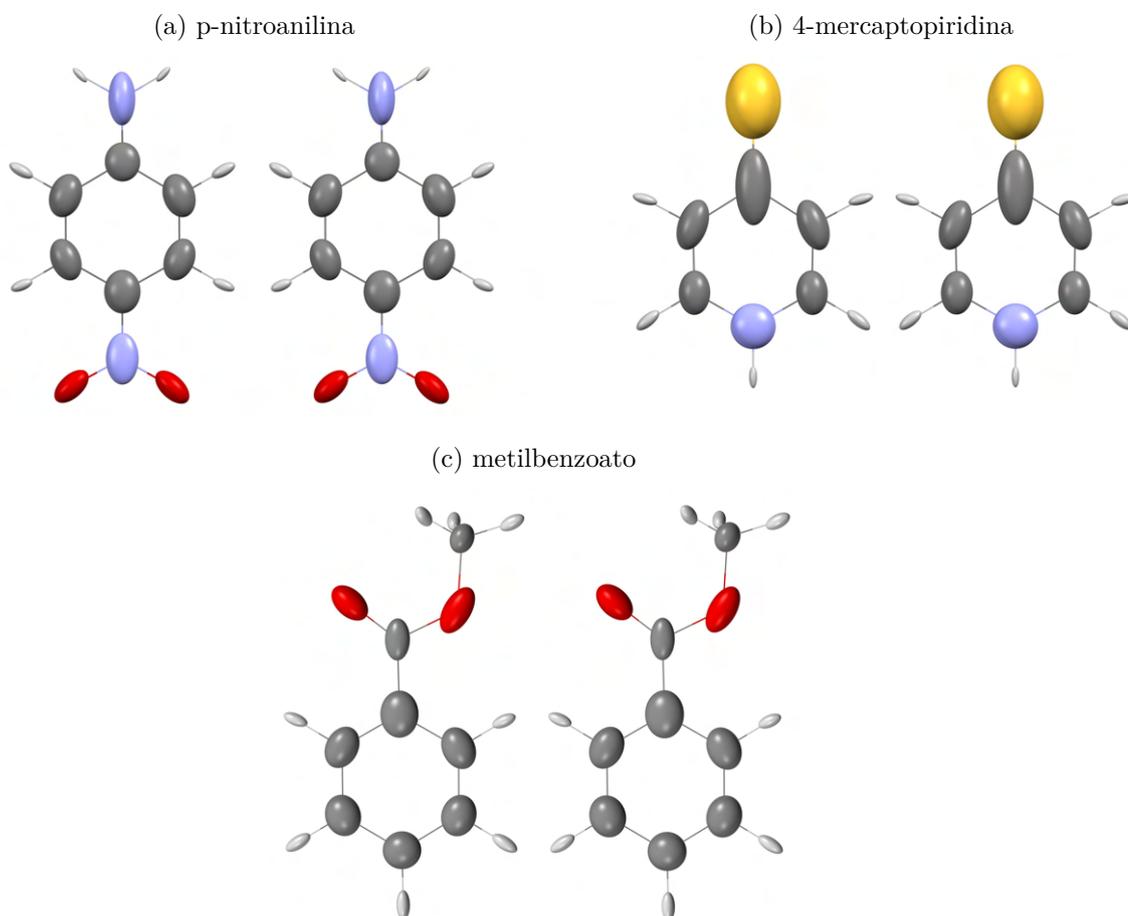


Figura 8 – tensores de polarizabilidade atômicos das moléculas aromáticas p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato obtidos com CCSD/aug-cc-pVDZ, a esquerda e DFT/M06-HF-aug-cc-pVDZ, a direita



5.3.1 DIVERGÊNCIAS NOS CÁLCULOS DFT PARA A 4-MERCAPTOPYRIDINA

A divergência de tendências no cálculo da 4-mercaptopyridina encontra-se principalmente na maior componente do tensor molecular, que é subestimada em todos os cálculos. Embora haja boa concordância nos valores isotrópicos para funcionais GGA e LDA, por exemplo, o tensor não é bem descrito visto que α_{22} é superestimada e α_{33} subestimada, de modo a manter o bom valor isotrópico. O único funcional que equilibra bem as componentes é M06-HF, de modo que, não só para a 4-mercaptopyridina, mas para todas as moléculas, reproduz bem a forma e o volume do tensor. A análise atômica ainda permite inferir que a fonte de erros está na presença do enxofre, sendo que este é extremamente polarizável e polarizante de modo que os tensores atômicos são extremamente anisotrópicos. É justamente neste átomo e principalmente no carbono adjacente, C_{12} , que ocorrem os maiores erros nos demais funcionais; em especial na maior componente (na direção da ligação entre estes dois átomos) fazendo com que haja subestimação frente ao cálculo CCSD, abaixando o valor isotrópico.

Por exemplo, o funcional M06-2X é excelente para reproduzir a polarizabilidade molecular da p-nitroanilina e metilbenzoato, cuja estruturas são similares. Entretanto, não é tão bom para reproduzir a polarizabilidade molecular da 4-mercaptopiridina pelo fato de não ser um bom funcional para descrever o enxofre e C_{12} , mesmo que descreva bem os demais átomos. Para o funcional M06-HF há uma superestimação no valor isotrópico do enxofre, que é compensada por leve subestimação nos demais átomos para manter boa concordância no valor isotrópico molecular, conforme Tabela 3. O grande diferencial deste funcional é que além de não haver subestimação no enxofre, há excelente concordância para C_{12} ; o que nos demais funcionais é subestimado, em especial nos funcionais das classes hm-GGA e lc-GGA.

Tabela 3 – polarizabilidades atômicas (u.a.) para a 4-mercaptopiridina utilizando CCSD, M06-HF e M06-2X

	CC SD	M06 HF	M06 2X	CC SD	M06 HF	M06 2X	CC SD	M06 HF	M06 2X	CC SD	M06 HF	M06 2X
	α_{11}			α_{22}			α_{33}			α_{iso}		
S1	19,9	21,2	19,8	20,6	21,9	20,4	38,4	38,7	36,4	26,3	27,3	25,5
N2	5,3	5,7	5,0	13,6	13,9	13,0	14,0	14,0	13,7	11,0	11,2	10,6
H3	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,5	3,2	2,9	3,0	1,4	1,3	1,3
C4	4,9	4,9	4,9	6,7	6,9	6,8	13,3	13,0	12,7	8,3	8,3	8,1
H5	0,9	0,9	1,0	1,3	1,1	1,2	5,4	5,0	5,3	2,5	2,4	2,5
C6	4,9	4,9	4,9	6,7	6,9	6,9	13,4	13,1	12,7	8,3	8,3	8,2
H7	1,0	0,9	1,0	1,2	1,1	1,2	5,4	5,0	5,3	2,5	2,4	2,5
C8	5,5	5,6	5,4	5,8	6,0	6,2	18,3	18,0	17,2	9,9	9,9	9,6
H9	0,7	0,7	0,8	1,2	1,1	1,2	4,4	4,1	4,4	2,1	1,9	2,1
C10	5,5	5,5	5,4	5,9	5,9	6,1	18,6	18,0	17,3	10,0	9,8	9,6
H11	0,7	0,7	0,8	1,2	1,1	1,2	4,4	4,1	4,4	2,1	1,9	2,1
C12	5,2	5,4	4,8	8,5	8,8	8,7	39,8	38,7	35,7	17,8	17,6	16,4
	molécula									102,2	102,2	98,6

5.3.2 POLARIZABILIDADES ATÔMICAS E AMBIENTE QUÍMICO

Nos grupos carboxílicos, éster ou nitro, o tensor do oxigênio é alongado na direção das ligações C-O ou N-O, uma vez que estas são altamente polarizáveis devido à deslocalização de elétrons π . O nitrogênio (α_{iso} : 10-12 u.a.) é geralmente mais polarizável do que o oxigênio (α_{iso} : 7-9 u.a.) uma vez que possui eletronegatividade menor. Assim, átomos de nitrogênio tendem a ser mais macios e com isto a nuvem eletrônica pode ser deslocalizada mais facilmente. O enxofre é o átomo mais polarizável dentre os estudados (α_{iso} : 26 u.a.); não apenas devido à sua baixa eletronegatividade, mas também devido ao grande volume, o que torna a nuvem eletrônica mais macia. A polarizabilidade também é sensível ao ambiente químico no que diz respeito, por exemplo, aos átomos de carbono:

aqueles presentes em anéis aromáticos são mais polarizáveis devido à possibilidade de deslocalização da densidade eletrônica pelo sistema π altamente conjugado.

Com exceção do átomo de carbono adjacente ao enxofre na 4-mercaptopyridina, todos os outros apresentam valores isotrópicos na faixa de 5 a 12 u.a. As diferenças para os carbonos não aromáticos ocorrem devido à proximidade com átomos muito eletronegativos, o que diminui a densidade eletrônica e, conseqüentemente, diminui a polarizabilidade. Para os carbonos aromáticos as diferenças são menos pronunciadas; os carbonos que recebem densidade eletrônica pela conjugação com o substituinte tendem a ser mais polarizáveis. Os tensores são extremamente anisotrópicos, espalhados no plano do anel. O carbono ligado ao enxofre apresenta polarizabilidade isotrópica de 18 u.a., enfatizando o efeito da polarização mútua causada por átomos adjacentes. A anisotropia deste carbono é a mais alta, com grande contribuição da componente ao longo da ligação C-S. Por sua vez, o carbono da ureia tem o menor valor isotrópico (3 u.a.), uma vez que é cercado por três grupos retiradores de elétrons. Mesmo sendo capaz de conjugação através do sistema π , os efeitos de diferença de eletronegatividade predominam.

Finalmente, átomos de hidrogênio apresentam as polarizabilidades mais baixas, na faixa de 1-2 u.a. No entanto, os tensores destes átomos são extremamente sensíveis à vizinhança intramolecular e não apenas ao grupo vizinho diretamente ligado. Este efeito é particularmente visível nos grupos carboxílicos do ácido succínico, nos quais os elipsoides dos hidrogênios são ligeiramente rotacionados em relação à ligação O-H, se orientando na direção da ligação C=O. Este desalinhamento em relação ao grupo diretamente ligado ocorre mais comumente em hidrogênios, mas também pode ser percebido, por exemplo, na p-nitroanilina, em que os tensores dos oxigênios do grupo nitro são rotacionados na direção do anel. As Tabelas 15 e 16 - Apêndice A reúnem informações numéricas a cerca das polarizabilidades atômicas dos compostos estudados.

6 CÁLCULOS DE AGREGADOS FINITOS

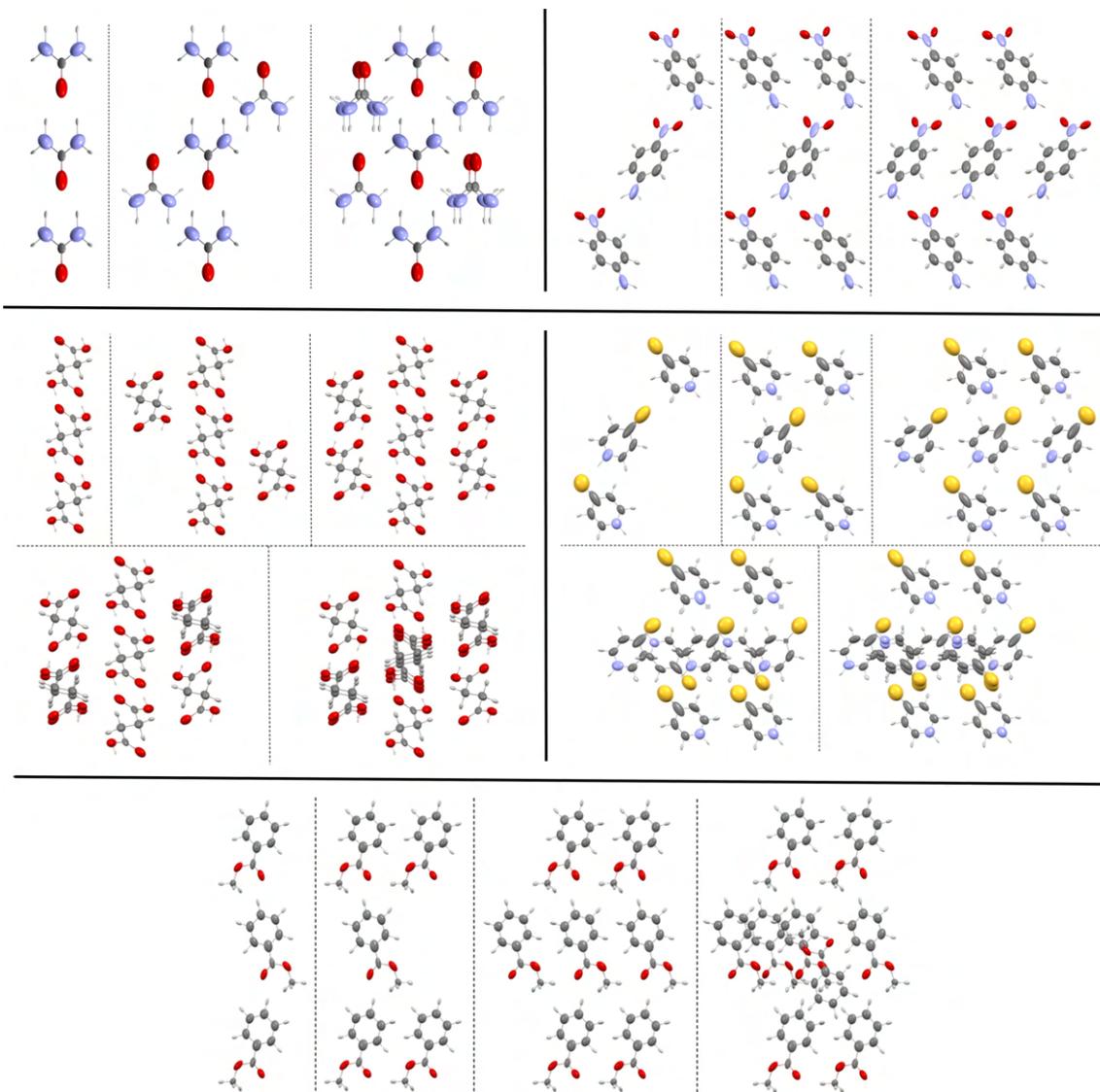
Neste capítulo serão apresentados os resultados dos cálculos considerando agregados finitos dos cinco compostos estudados. Foram construídos agregados de até onze moléculas e, primeiramente, serão apresentados os resultados provindos do particionamento de densidade eletrônica e extração do composto central. Foram feitos cálculos em estado sólido sob condições periódicas de contorno para comparação com os valores obtidos. Por fim, serão apresentados resultados obtidos a partir da utilização do modelo de perturbação puramente eletrostático - ADIM.

6.1 MÉTODO DE PARTICIONAMENTO DA DENSIDADE ELETRÔNICA

A fim de quantificar os efeitos de campo cristalino na polarizabilidade de moléculas e grupos funcionais, gerou-se uma série de agregados baseados na estrutura cristalina de cada composto, Figura 9. Em primeiro lugar, duas moléculas foram adicionadas em torno de uma central gerando clusters lineares. Ao adicionar cinco a sete moléculas em torno daquela central, a esfera de coordenação das ligações de hidrogênio é saturada; estes agregados são tipicamente planos. Aqueles contendo nove ou onze moléculas fornecem informações adicionais sobre interações mais fracas, como as dispersivas. Cálculos envolvendo treze ou mais moléculas são extremamente custosos do ponto de vista computacional; o que faz com que cálculos em condições periódicas de contorno sejam competitivos.

Ao aumentar o tamanho do cluster, a anisotropia da densidade eletrônica de certos átomos pode se tornar extremamente alta, principalmente para aqueles nas extremidades das moléculas. Por este motivo, a integração da densidade eletrônica para determinado átomo pode implicar em eventuais regiões do sistema respondendo contra intuitivamente ao campo elétrico aplicado; ou seja, gerando componentes negativas na diagonal dos tensores. Em moléculas ou até mesmo pequenos agregados, estes valores negativos tendem a não ocorrer, de modo que a densidade responde de maneira intuitiva ao campo aplicado. Em geral, esta inconsistência é observada em hidrogênios e em átomos mais leves, muitas vezes ligados a grupos muito polarizáveis. Estes átomos estão em regiões onde a densidade

Figura 9 – tensores de polarizabilidade atômicos dos agregados calculados a partir do cálculo M06-HF/aug-cc-pVDZ



eletrônica está distribuída de maneira irregular ou anisotrópica. Certos agregados de 4-mercaptopiridina apresentaram alguns tensores atômicos com componentes na diagonal negativos, especialmente em alguns hidrogênios próximos ao enxofre vizinho. No entanto, tal problema não afetou os resultados, uma vez que os átomos das moléculas centrais não apresentaram tais componentes negativos. Agregados contendo sete e onze moléculas de ureia apresentaram irregularidades em muitos átomos, incluindo na molécula central, de modo que o resultado molecular não será apresentado. O mesmo ocorreu para agrupamentos de nove e onze moléculas de p-nitroanilina.

A Tabela 4 traz os resultados para molécula central de cada agrado de ureia, ácido succínico, p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato, a partir da qual os clusters foram construídos. Para entender as variações nas polarizabilidades é necessário considerar alguns fatores. O primeiro é que ao adicionar moléculas vizinhas pode-se

aumentar ou diminuir o campo elétrico sentido pelos átomos. Se esta perturbação for a favor do campo aplicado, ocorre um aumento de polarizabilidade, uma vez que a densidade eletrônica é mais susceptível à deslocalização ante ao campo elétrico externo. Caso o campo aplicado seja contra o campo gerado pelas vizinhanças a polarizabilidade diminui, de modo que o campo elétrico externo deslocaliza menos a densidade eletrônica. Aqui pode surgir um questionamento: mas o momento de dipolo não deveria responder, a princípio, linearmente ao campo elétrico? Adicionar moléculas que diminuam o campo sentido pela molécula não deveria ocorrer de maneira linear? A resposta para essa pergunta é simples: a polarizabilidade é obtida pela derivação em relação ao campo externo, e não ao campo total, que é a soma do externo com aquele gerado pelo ambiente cristalino. A diminuição da polarizabilidade ainda está atrelada com uma diminuição do volume molecular ao passar de fase gasosa para sólida, o que torna a densidade eletrônica mais dura.

Estes fenômenos acontecem conjuntamente e até um certo tamanho de cluster é perceptível um aumento de polarizabilidade. Geralmente os agregados lineares e planares tendem a aumentar a deslocalização de densidade eletrônica. A consequência no aumento isotrópico é o aumento considerável da anisotropia, tanto molecular quanto dos grupos funcionais, especialmente para aqueles presentes nas extremidades, onde as interações são mais pronunciadas. Este efeito é esperado especialmente para agregados lineares, em que é possível verificar o aumento considerável da componente α_{33} . Ao adicionar moléculas fora do plano, ocorre diminuição da polarizabilidade e os tensores são melhores distribuídos, apresentando menores anisotropias. Nestes agregados a contração de volume, mesmo que baixa, e a adição de moléculas que geram perturbação contra o campo externo são fatores que predominam.

Para todos os casos, percebe-se que, ao aumentar o tamanho do agregado, o valor do índice de refração se aproxima daquele obtido com condições de contorno periódicas. Isto evidencia a importância de se considerar a adição explícita de interações intermoleculares e também mostra que as propriedades ópticas de materiais cristalinos podem ser reproduzidas escolhendo adequadamente o tamanho e o formato do agregado. O valor de n_{iso} tende a se estabilizar, sugerindo a convergência assintótica para clusters de sete a nove moléculas. Em alguns casos há queda na polarizabilidade e mesmo com a contração de volume o índice de refração diminui ao adicionar mais moléculas vizinhas. Na Tabela 4 os índices de refração foram obtidos a partir de um modelo de gás orientado, usando o tensor da molécula central (WU; SNIJDERS; LIN, 2002). Isto quer dizer que, depois de particionar a densidade eletrônica do agregado e extraído a polarizabilidade da molécula central, gerou-se este tensor da célula unitária a partir das operações de simetria dos respectivos grupos espaciais.

Uma vez que a suscetibilidade elétrica é proporcional à polarizabilidade, os grupos funcionais mais promissores são aqueles que maximizam esta propriedade. A Tabela 5

apresenta os tensores diagonalizados para os grupos funcionais da molécula central de cada agregado. O percentual de aumento (%A), em relação ao valor isotrópico do monômero, indica que a polarizabilidade se eleva ao aumentar o tamanho do cluster, atingindo um máximo, em geral, para os agregados de cinco ou sete moléculas. A presença de ligações de hidrogênio moderadas a fortes, tornam alguns grupos funcionais mais susceptíveis às perturbações, especialmente os grupos nitro e amino da p-nitroanilina. Os efeitos de campo cristalino em tais grupos são muito pronunciados, com %A maior do que na maioria dos outros casos. Curiosamente, os grupos carboxílicos do ácido succínico são os menos afetados pelos efeitos de campo cristalino. Apesar da formação de ligações de hidrogênio curtas $O - H \cdots O$, o anel centrossimétrico supramolecular de oito membros impõe uma restrição de volume no grupo $-COOH$, o que dificulta a polarização ante a adição de vizinhanças.

6.1.1 DA ESCOLHA DO MÉTODO DE CÁLCULO PERIÓDICO

O programa utilizado, CRYSTAL 17, não possui funcionais do tipo hm-GGA implementados para cálculos periódicos; portanto, utilizar M06-HF não foi possível. Um simples ranqueamento de alguns funcionais, h-GGA e lc-GGA foi feito com a ureia uma vez que é a menor molécula, conforme Tabela 6. Funcionais com correção de longo alcance em cálculos periódicos diminuem o índice de refração, se comparado com h-GGA, assim como diminui a polarizabilidade em cálculos em fase gasosa. Funções de base de Dunning (cc-pVnZ) não convergiram para n maior que três para B3LYP. Para funcionais com correção de longo alcance, a convergência não foi obtida para n maior que dois. Para funções de base difusas (aug-cc-pVnZ) não houve convergência, mesmo com n igual a dois. O aumento do índice de refração entre B3LYP/cc-pVDZ e B3LYP/cc-pVTZ não justifica o aumento considerável no custo computacional. Ainda, os cálculos de compostos aromáticos não convergiram ao utilizar cc-pVTZ. Desta maneira, escolheu-se B3LYP/cc-pVDZ para ser usado para computar os índices de refração de todos os compostos.

Tabela 4 – polarizabilidades diagonalizadas (u.a.) para a molécula central de cada agregado, calculado com M06-HF/aug-cc-pVDZ e os índices de refração ao longo dos eixos principais calculados utilizando o modelo de gás orientado. O volume molecular é definido usando uma superfície de isodensidade a 0,001 u.a.. Cálculos periódicos (CPC) foram feitos com B3LYP/cc-pVDZ

TAMANHO	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	$\Delta\alpha$	VOLUME	n_1	n_2	n_3	n_{iso}
Ureia										
1	27,2	39,0	40,8	35,7	12,8	528,4	1,34	1,34	1,40	1,36
3	24,9	36,6	50,8	37,4	22,4	505,2	1,33	1,33	1,50	1,39
5	22,3	39,5	51,2	37,7	25,2	502,4	1,34	1,34	1,50	1,39
9	22,1	44,8	47,4	38,1	24,0	483,7	1,37	1,37	1,49	1,41
CPC	-	-	-	-	-	-	1,38	1,38	1,66	1,47
<i>expt.</i> ¹	-	-	-	-	-	-	1,47	1,47	1,58	1,51
Ácido Succínico										
1	46,5	65,2	77,4	63,0	26,9	930,0	1,30	1,35	1,43	1,36
3	42,5	59,6	96,7	66,3	48,0	879,6	1,29	1,34	1,54	1,39
5	37,9	68,3	91,7	65,9	46,7	877,0	1,28	1,39	1,51	1,39
7	36,2	73,2	90,2	66,5	47,9	876,1	1,27	1,40	1,51	1,39
9	37,8	75,1	86,5	66,5	44,1	870,0	1,26	1,44	1,50	1,40
11	40,7	66,1	81,6	62,8	35,7	867,1	1,27	1,39	1,48	1,38
CPC	-	-	-	-	-	-	1,36	1,46	1,55	1,46
<i>expt.</i> ²	-	-	-	-	-	-	1,45	1,53	1,61	1,53
p-Nitroanilina										
1	55,8	101,2	148,2	101,7	80,0	1111,0	1,31	1,47	1,60	1,46
3	51,8	93,1	188,4	111,1	121,3	1103,3	1,30	1,47	1,71	1,50
5	50,2	102,2	209,2	120,5	140,5	1095,2	1,29	1,48	1,82	1,53
7	48,4	117,9	181,0	115,8	114,8	1097,7	1,27	1,55	1,73	1,51
CPC	-	-	-	-	-	-	1,36	1,62	1,89	1,62
<i>expt.</i> ³	-	-	-	-	-	-	1,53	1,76	1,79	1,70
4-Mercaptopiridina										
1	58,7	87,0	160,8	102,2	91,3	972,5	1,35	1,57	1,63	1,52
3	53,6	78,2	206,1	112,6	141,8	968,5	1,33	1,59	1,75	1,56
5	51,0	96,6	202,0	116,5	134,2	941,9	1,31	1,58	1,86	1,58
7	42,4	107,6	179,8	109,9	119,0	930,1	1,27	1,65	1,77	1,56
9	57,6	99,5	169,4	108,9	97,8	910,1	1,34	1,68	1,70	1,57
11	61,6	97,3	154,2	104,4	80,9	890,2	1,38	1,65	1,67	1,57
CPC	-	-	-	-	-	-	1,44	1,82	1,94	1,73
Metilbenzoato										
1	61,4	102,2	131,4	98,3	60,8	1189,8	1,30	1,44	1,53	1,42
3	57,4	99,3	154,6	103,8	84,5	1179,9	1,29	1,43	1,62	1,44
5	55,1	99,1	164,0	106,1	94,9	1178,5	1,27	1,43	1,65	1,45
7	51,5	122,7	147,1	107,1	86,0	1158,9	1,26	1,52	1,61	1,46
9	61,8	110,6	132,1	101,5	62,4	1091,2	1,31	1,51	1,58	1,47
CPC	-	-	-	-	-	-	1,43	1,69	1,76	1,63

¹(KRAWCZUK; PÉREZ; MACCHI, 2014)²(MCCRONE; HITES, 1954)³(JAYATILAKA et al., 2009)

Tabela 5 – polarizabilidades diagonalizadas (u.a.) para os grupos funcionais calculadas com M06-HF/aug-cc-pVDZ. Percentual de aumento (%A) é dado em relação ao monômero

TAMANHO	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	$\Delta\alpha$	%A
$C_{ar}(-NO_2)$						
1	11,7	25,9	36,0	24,5	21,1	-
3	10,5	22,5	48,5	27,2	33,7	11
5	10,4	27,9	53,4	30,6	37,5	25
7	9,9	32,0	46,1	29,3	31,6	20
$C_{ar}(-NH_2)$						
1	8,4	9,4	24,8	14,2	15,9	-
3	7,3	8,2	32,1	15,9	24,3	12
5	7,4	11,0	33,6	17,4	24,6	23
7	7,1	12,7	29,8	16,5	20,5	16
$C_{sp^2}(-S)$						
1	21,2	21,9	38,7	27,3	17,2	-
3	18,6	21,5	50,8	30,3	30,9	11
5	19,3	28,2	49,7	32,4	27,1	19
7	15,4	33,2	42,7	30,4	24,0	11
9	17,5	33,8	41,0	30,8	20,9	13
11	20,9	32,5	40,7	31,4	17,2	15
$C_{ar}(-COO-)C_{sp^3}$						
1	11,3	20,9	34,3	22,2	19,9	-
3	10,6	20,1	41,2	24,0	27,1	8
5	10,3	19,6	44,1	24,7	30,2	11
7	9,7	26,4	39,5	25,2	25,8	14
9	13,8	22,9	35,2	24,0	18,6	8
$C_{sp^3}(-COOH)$						
1	13,5	22,3	26,2	20,7	11,3	-
3	11,8	19,9	33,9	21,9	19,3	6
5	10,6	22,5	32,6	21,9	19,0	6
7	10,1	24,8	32,0	22,3	19,4	8
9	10,8	25,3	29,9	22,0	17,3	6
11	11,8	22,6	27,6	20,7	13,9	0

Tabela 6 – índices de refração em relação aos eixos principais obtidos para a ureia utilizando condições periódicas de contorno

FUNCIONAL	BASE	n_1	n_2	n_3	n_{iso}
B3LYP	cc-pVDZ	1,38	1,38	1,66	1,47
B3LYP	cc-pVTZ	1,44	1,44	1,69	1,52
lc-BLYP	cc-pVDZ	1,34	1,34	1,59	1,42
WB97	cc-pVDZ	1,36	1,36	1,62	1,45
cam-B3LYP	cc-pVDZ	1,36	1,36	1,63	1,45

6.2 MODELO DE INTERAÇÕES ELETROSTÁTICAS

Modelos de interação puramente eletrostáticos, baseados no momento de dipolo das moléculas vizinhas àquela perturbada, foram aplicados para se estimar os efeitos de campo cristalino nas propriedades ópticas lineares de moléculas em estado gasoso (DUNMUR, 1972; REIS et al., 1998; SPACKMAN; MUNSHI; JAYATILAKA, 2007). Um destes modelos implementados com sucesso é conhecido como DIM (Dipole Interaction Model) (APPLEQUIST; CARL; FUNG, 1972; MKADMH; HINCHLIFFE; ABU-AWWAD, 2009; GUILLAUME et al., 2009; GUILLAUME; CHAMPAGNE, 2005). Caso a partícula de interesse seja perturbada por um conjunto de átomos, o modelo recebe o nome de ADIM (Atom Dipole Interaction Model); caso a perturbação ocorra pela molécula vizinha por inteiro, o modelo recebe o nome de MDIM (Molecular Dipole Interaction Model). Nesta aproximação, o campo elétrico sentido por uma molécula ou átomo tem contribuição aditiva do campo elétrico externo e daquele gerado pelo conjunto de dipolos nas proximidades.

6.2.1 DA IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO

Uma partícula, a , em proximidade com outras, b , interagem entre si de modo que o campo elétrico total sentido por a , \vec{F}_a^{ef} , é dado pelo campo externo aplicado somado uma correção da perturbação provinda das vizinhanças. Esta perturbação leva em consideração um tensor de distância, T_{ab} , entre pares de partícula ab , multiplicado pelo momento de dipolo da partícula b . Este produto é somado para cada par interagente, dado a partícula a escolhida.

$$\vec{F}_a^{ef} = \vec{F}_{ext} - \sum_{b \neq a}^N T_{ab} \vec{\mu}_b$$

$$T_{ab} = \frac{-3}{r_{ab}^5} \begin{pmatrix} x_{ab}^2 - \frac{r_{ab}^2}{3} & x_{ab}y_{ab} & x_{ab}z_{ab} \\ x_{ab}y_{ab} & y_{ab}^2 - \frac{r_{ab}^2}{3} & y_{ab}z_{ab} \\ x_{ab}z_{ab} & y_{ab}z_{ab} & z_{ab}^2 - \frac{r_{ab}^2}{3} \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

Em que x_{ab} , y_{ab} e z_{ab} são as diferenças nas coordenadas cartesianas dos pares ab e r_{ab} é a distância entre pares de partículas ab . Com isto, pode-se calcular o momento de dipolo da partícula a conhecendo sua polarizabilidade e determinando o campo efetivo sentido por ela:

$$\mu_a = \mu_a^0 + \alpha_{ab} F^{ef} = \mu_a^0 + \alpha_a \left(F_{ext} - \sum_{b \neq a}^N T_{ab} \mu_b \right) \quad (6.2)$$

Vamos então considerar uma molécula sendo perturbada por uma outra. Podemos considerar que cada átomo tem um momento de dipolo, obtido partir do particionamento

da densidade eletrônica no estado gasoso. Uma vez que estes momentos de dipolo são independentes da origem, bem como as polarizabilidades, é possível construir facilmente agregados finitos e atribuir os momentos de dipolo e polarizabilidades atômicos das moléculas adicionadas, baseando-se nas operações de simetria do cristal. Assim, cada átomo da molécula vizinha é visto como um ponto de perturbação, e não a molécula inteira como em MDIM. O aumento do número de pontos perturbativos melhora a descrição espacial do momento de dipolo total da molécula como mostrado por (JABLUSZEWSKA et al., 2020). Ainda a grande vantagem é poder calcular de maneira puramente eletrostática (e muito mais rapidamente) o momento de dipolo e polarizabilidades de átomos e grupos funcionais em agregados finitos e extraí-los para obtenção das propriedades dos blocos construtores desejados nos respectivos ambientes químicos.

A implementação do código, escrito em Fortran 90, constitui parte dos resultados deste trabalho e consiste em cada átomo de molécula diferente ser perturbado por todos os demais. Ou seja, em um trímero, por exemplo, os átomos da molécula A, perturbam todos os átomos das moléculas B e C; assim como todos os átomos de B são perturbados por todos os átomos de A e C e assim por diante. Desta forma, todos os átomos são perturbados, desde que não estejam na mesma molécula. Com isto, obtém-se o novo momento de dipolo para todos os átomos presentes. Substitui-se o momento de dipolo inicial pelo obtido no primeiro ciclo e repete-se o procedimento até que haja convergência. Para a obtenção das polarizabilidades atômicas é necessário considerar a perturbação com e sem campo externo aplicado, (sobrescritos CC e SC respectivamente), conforme eq. (6.3).

$$\begin{aligned}\mu_a^{SC} &= \mu_a^0 - \alpha_a \sum_{b \neq a}^N T_{ab} \mu_b^{SC} \\ \mu_a^{CC} &= \mu_a^0 + \alpha_a (F_{ext} - \sum_{b \neq a}^N T_{ab} \mu_b^{CC})\end{aligned}\tag{6.3}$$

Note que o termo μ_b^{CC} é o momento de dipolo da molécula vizinha já perturbado pelo campo aplicado, pois todos os átomos estão submetidos ao campo externo. Temos então que:

$$\begin{aligned}\mu_a^{CC} &= \mu_a^0 + \alpha_a (F_{ext} - \sum_{b \neq a}^N T_{ab} (\mu_b^{SC} + \alpha_b F_{ext})) \\ \mu_a^{CC} &= \mu_a^0 + \alpha_a F_{ext} - \alpha_a \sum_{b \neq a}^N T_{ab} \mu_b^{SC} + \alpha_a \sum_{b \neq a}^N T_{ab} \alpha_b F_{ext}\end{aligned}\tag{6.4}$$

Desta maneira a polarizabilidade efetiva, α^{ef} , é dada pela diferença dos momentos de dipolo (com e sem campo externos, mas com campo efetivo) divididos pelo campo aplicado. Lembrando sempre que são produtos matriciais e o procedimento é feito para cada componente cartesiana. Ainda, a polarizabilidade é calculada em relação ao campo

aplicado e não ao campo efetivo total, o que faz com que se mantenha constante em todos os ciclos de convergência do momento de dipolo.

$$\alpha^{ef} = \frac{\mu_a^{CC} - \mu_a^{SC}}{|F_{ext}|} = \frac{\alpha_a F_{ext} + \alpha_a \sum_{b \neq a}^N T_{ab} \alpha_b F_{ext}}{|F_{ext}|} \quad (6.5)$$

Como a correção de ambiente cristalino acontece para cada átomo, a soma leva à polarizabilidade molecular ou de grupos funcionais específicos. Com isto, além de transferir grupos funcionais em fase gasosa, há a possibilidade de corrigir de maneira simples os efeitos de campo cristalino. Há necessidade apenas de cálculos quantomecânicos em fase gasosa e não do agregado inteiro. O algoritmo converge rapidamente para os momentos de dipolo (para algumas considerações e resultados dos ciclos iterativos ver Tabelas 31 a 33 - Apêndice B.2). Aqui, um critério de 0.0001 u.a. foi utilizado. A polarizabilidade é obtida já no primeiro ciclo uma vez que não depende dos momentos de dipolos, eq. (6.5); o que torna o procedimento ainda mais atrativo caso o objetivo seja apenas esta propriedade, como o caso dos resultados apresentados até aqui. Como a interação no tensor de distância decai com r^3 , nenhum critério de interação radial foi imposto. Caso o agregado seja muito grande, há possibilidade de restringir a distância entre os átomos interagentes para aumentar a eficiência, embora o procedimento seja extremamente rápido.

O algoritmo implementado em Fortran 90 para este trabalho necessita que o usuário informe o número de átomos da molécula central (ou de interesse), o número de átomos total do agregado bem como as posições cartesianas, os momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas não diagonalizadas. Para os dados utilizados em ADIM, ver Tabelas 19 a 30 - Apêndice B.1. O usuário ainda pode definir os átomos constituintes do grupo funcional, o número de ciclos e o critério de convergência do momento de dipolo (do agregado inteiro). É possível definir também o critério radial para restringir as interações. O arquivo de saída contém as polarizabilidades e momentos de dipolo atômicos para todos os átomos do agregado, bem como da molécula central e do grupo funcional. As polarizabilidades calculadas, tanto moleculares e do grupo funcional escolhidos são informadas para componentes cartesianas, bem como também é fornecido o tensor diagonalizado.

6.2.2 RESULTADOS ADIM

Apesar do fato de estudos reportarem que o modelo eletrostático pode não ser tão eficiente para estimar o campo elétrico em ambientes cristalinos para sistemas fortemente ligados (GUILLAUME et al., 2009), com presença de ligações de hidrogênio usuais, os resultados se mostraram bons, com erros isotrópicos na faixa de 5-10% e eficientes também para reproduzir as componentes principais, como mostrado nas Figuras 10 e 11. Os resultados tanto moleculares, quanto dos grupos funcionais são concordantes com

aqueles obtidos pelo particionamento de densidade eletrônica de todo o agregado. Este fato evidencia o papel importante das interações eletrostáticas como principal perturbador no campo cristalino, uma vez que ADIM não considera efeitos de transferências de carga devido à sobreposição orbitalar. O modelo se mostrou eficiente em prever o comportamento ao aumentar o tamanho do cluster. Portanto, agregados lineares e planares perturbados com ADIM também se mostraram com o máximo de polarizabilidade, enquanto aqueles com nove ou onze moléculas começam a decair. Isto também evidencia a previsibilidade de ADIM em gerar um ambiente cristalino contra ou a favor do campo externo. Ainda, alguns resultados mostram componentes superiores ao método de particionamento TQAM, o que pode indicar o efeito de constrição de volume; também não considerado pelo modelo eletrostático.

Os agregados de ureia, p-nitroanilina e 4-mercaptopiridina, bem como os grupos funcionais destas moléculas apresentaram os maiores desvios, sendo os mais pronunciados e inferiores à referência. Isto ocorre devido à força das interações de hidrogênio nos dois primeiros compostos e à presença do enxofre no último, gerando um ambiente muito polarizável com grande contribuição de efeitos não clássicos. O metilbenzoato e o grupo éster apresentam resultados muito concordantes com a referência, uma vez que possui as interações mais fracas; há impedimento estérico do grupo metila terminal, dificultando a interação com os oxigênios. Os resultados são levemente piores, ainda que muito bons, ao adicionar moléculas fora do plano; há possibilidade de interação com os oxigênios via interações de hidrogênios não usuais. O ácido succínico e o grupo ácido apresentaram o menor percentual de aumento, %A, conforme Tabela 5; o resultado do ADIM e da referência também são muito concordantes entre si. A presença de um anel planar de oito membros formado entre os grupos ácido de moléculas diferentes faz com que estes grupos sejam bons doadores e receptores de densidade eletrônica de maneira equivalente, de modo que o efeito eletrostático predomine. O fato do modelo eletrostático reproduzir bem o ácido succínico, bem como esta molécula apresentar os menores valores de %A, evidencia ainda mais a importância dos efeitos efetivos das contribuições oriundas de sobreposição orbitalar e não simplesmente a presença de interações de hidrogênio fortes.

As Tabelas 17 e 18 - Apêndice A, reúnem os valores das polarizabilidades diagonalizadas para as moléculas centrais de cada agregado e também dos grupos funcionais considerando os modelos ADIM e MDIM, respectivamente. Uma vez que a correção do momento de dipolo para longas distâncias é insignificante, as primeiras esferas de coordenação são as maiores contribuintes para efeitos de campo cristalino. Em geral os valores de α_{iso} e $\Delta\alpha$ se mostraram inferiores aos obtidos por particionamento de densidade eletrônica, tomados como referência. Ainda, ADIM se sobressai ao MDIM, em especial para reproduzir $\Delta\alpha$; o que mostra a importância de se considerar a melhor distribuição de dipolos e polarizabilidades atômicas provenientes do ADIM para mimetizar o ambiente cristalino real.

Figura 10 – polarizabilidades diagonalizadas (u.a.) da ureia, ácido succínico, p-nitroanilina, metilbenzoato e 4-mercaptopiridina calculadas pelo particionamento da densidade eletrônica (linha cheia) e calculadas pelo modelo de interação eletrostática ADIM (linha tracejada). Em marrom, α_{33} , em verde α_{22} e em azul α_{11}

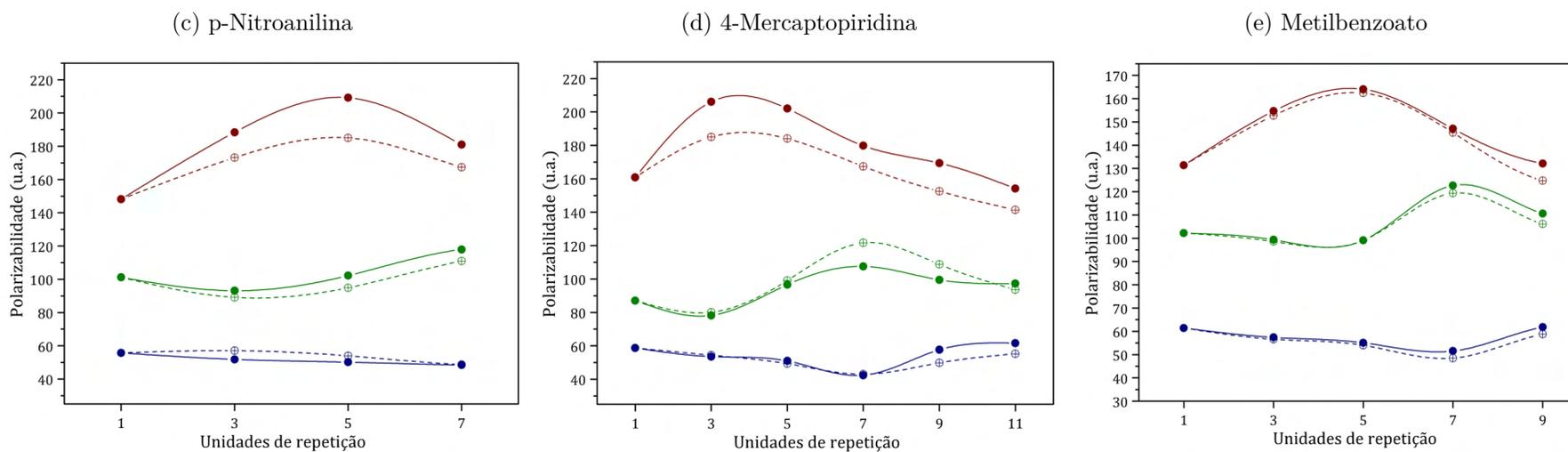
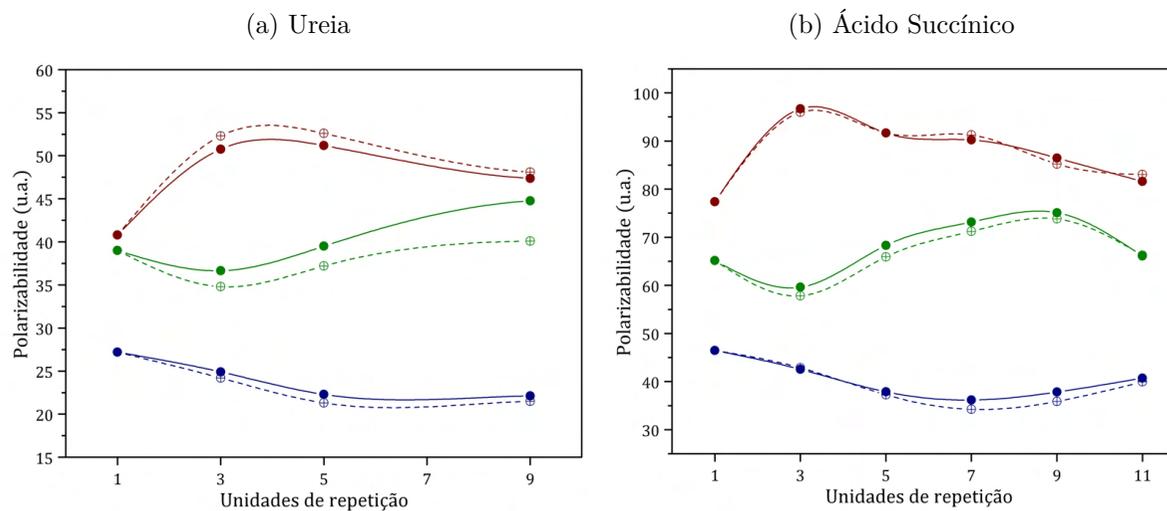
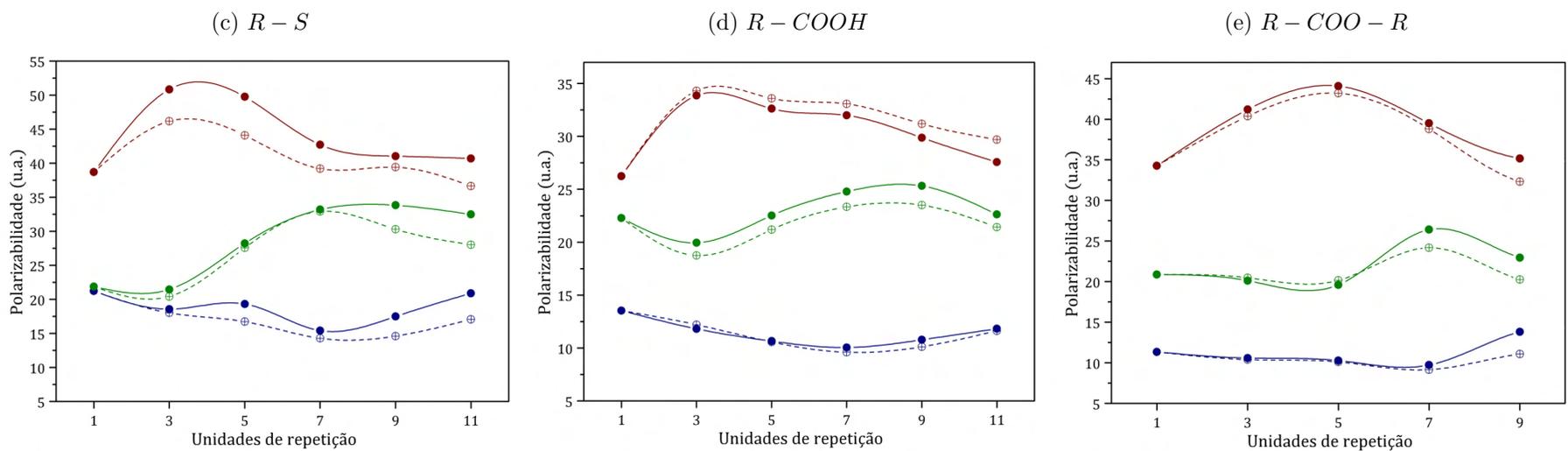
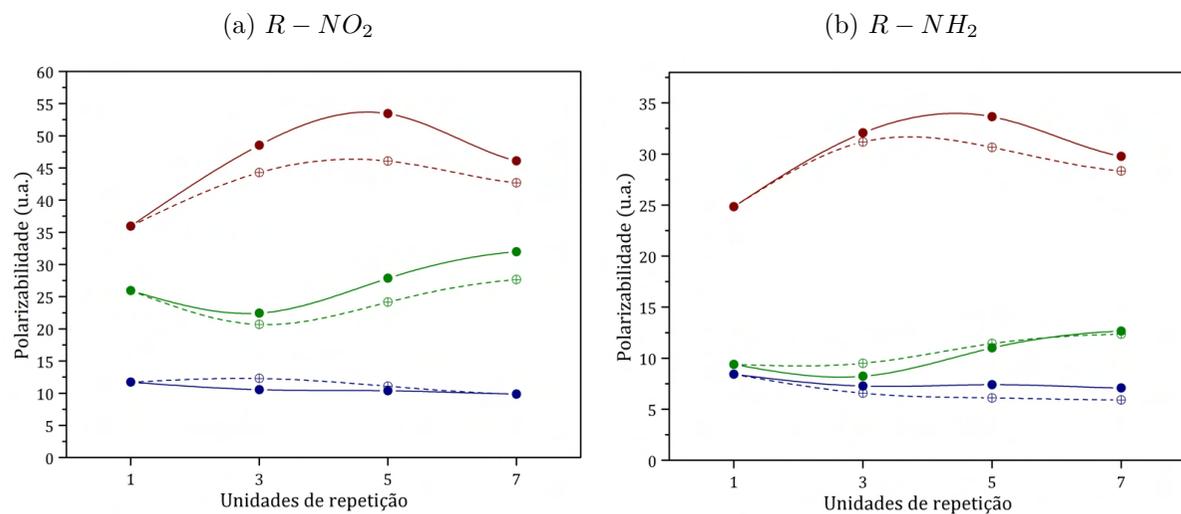


Figura 11 – polarizabilidades diagonalizadas (u.a.) de grupos funcionais do ácido succínico, p-nitroanilina, metilbenzoato e 4-mercaptopiridina calculadas pelo particionamento da densidade eletrônica (linha cheia) e calculadas pelo modelo de interação eletrostática ADIM (linha tracejada). Em marrom, α_{33} , em verde α_{22} e em azul α_{11}



7 ADIM: DE AGREGADOS DE VAN DER WAALS A MOLÉCULAS COVALENTEMENTE LIGADAS

Os resultados apresentados até este capítulo mostram uma clara eficiência de ADIM em reproduzir a polarizabilidade de agregados moleculares; pelo menos aqueles que apresentam interações semelhantes aos escolhidos anteriormente. Entretanto, para tornar o trabalho mais amplo e completo, avaliou-se a eficiência de ADIM em cenários que vão desde interações intermoleculares que se dão unicamente por forças dispersivas (agregados de van der Waals (KALUGINA; BULDAKOV; CHEREPANOV, 2012)) indo até as ligações químicas covalentes, como ocorrem em polímeros orgânicos e biomacromoléculas (ERNST; SANTOS; MACCHI, 2016). As interações intermoleculares mais relevantes estão contidas nos agregados de três moléculas, bem como mostrado anteriormente com o aumento considerável da anisotropia em clusters lineares. Com isto, optou-se por esta configuração e tamanho para construção dos novos agregados, Fig. 12. Primeiramente, escolheu-se o butano por apresentar somente forças dispersivas com seus vizinhos. O benzeno e a piridazina foram escolhidos por apresentarem interações um pouco mais fortes que o butano, ainda que fracas: o primeiro apresenta conexões do tipo $C - H \cdots \pi$ e a segunda do tipo $C - H \cdots N$. Os isômeros m- e p- do nitrofenol foram escolhidos por contemplarem ligações de hidrogênio usuais, assim como nos compostos anteriores. Entretanto, mesmo apresentando interações fortes e semelhantes, estão orientados de forma distinta no empacotamento cristalino e por isso foram escolhidos.

A Tabela 7 reúne informações a cerca dos momentos de dipolo e polarizabilidades moleculares. Os volumes variam em menos de 2% para os agregados e, portanto, não exercem papel significativo. Ao analisar os valores isotrópicos do butano, benzeno e piridazina percebe-se que não há grande variação ao passar da molécula isolada para aquela extraída do centro do trímero. Portanto, para casos em que há somente interações mais fracas, especialmente casos em que há apenas forças dispersivas, os efeitos de polarização e transferência de cargas se mostraram pouco proeminentes. Entretanto, ao analisar os valores de anisotropia, percebe-se um grande aumento, mesmo no agregado de butano. Já para os isômeros de nitrofenol ambos apresentam um aumento no valor isotrópico de cerca de 8%, se considerando o cálculo baseado totalmente em TQAM, mostrando o potencial papel das ligações de hidrogênio, em aumentar a polarizabilidade molecular.

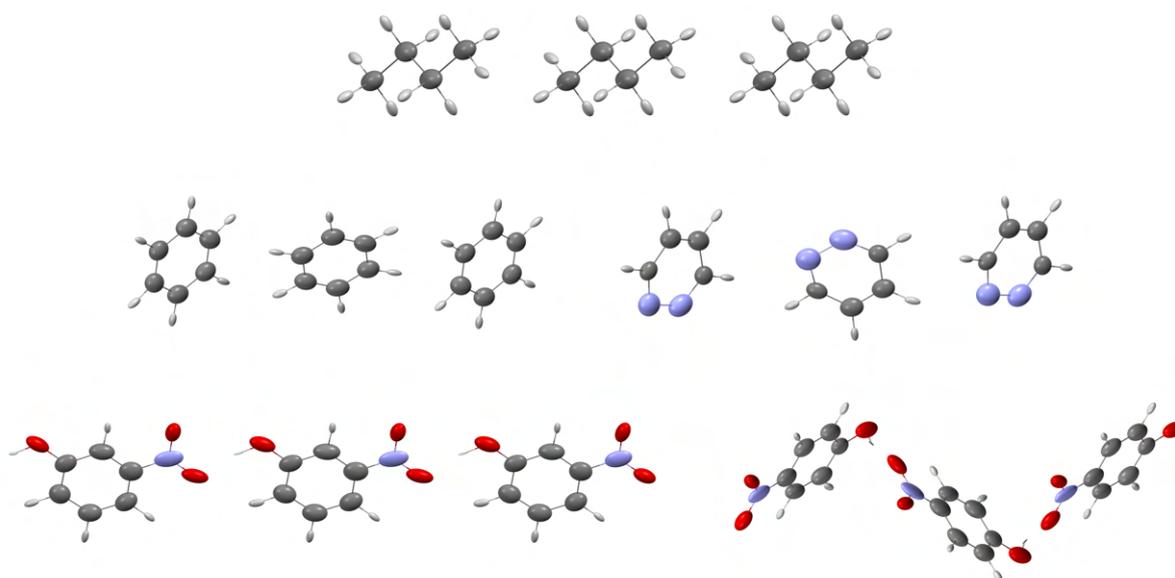


Figura 12 – Polarizabilidades atômicas para agregados de três moléculas calculados com M06-HF/aug-cc-pVDZ

Tabela 7 – momento de dipolo e componentes principais do tensor de polarizabilidade (em u.a.) para butano, benzeno, piridazina, -m e -p nitrofenol isolados e central do respectivo trímero, calculada com ADIM e totalmente quântico (utilizando o nível de cálculo M06-HF/aug-cc-pVDZ) particionado com TQAM. O volume molecular (também em u.a.) é definido utilizando a superfície de isodensidade em 0,001 u.a.

	μ_x	μ_y	μ_z	VOLUME	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	$\Delta\alpha$
Butano									
Isolado	0.00	0.00	0.00	756.2	47.7	49.8	60.6	52.7	12.0
ADIM	0.00	0.00	0.00	-	45.7	47.8	67.8	53.8	21.2
TQAM	0.00	0.00	0.00	759.7	45.7	48.0	68.0	53.9	21.2
Benzeno									
Isolado	0.00	0.00	0.00	802.4	44.0	77.3	80.1	67.1	34.8
ADIM	0.00	0.00	0.00	-	40.7	67.1	93.4	67.0	45.6
TQAM	0.00	0.00	0.00	801.3	40.5	69.5	98.0	69.3	49.8
Piridazina									
Isolado	0.66	0.87	-1.42	721.1	37.0	65.2	69.7	57.3	30.6
ADIM	0.81	0.99	-1.59	-	34.4	59.1	79.5	57.7	39.1
TQAM	0.80	1.00	-1.52	726.1	33.9	59.7	82.4	58.7	42.0
m-nitrofenol									
Isolado	0.97	0.67	-2.18	1074.5	52.2	103.5	116.6	90.8	59.0
ADIM	0.89	0.63	-3.02	-	49.1	93.5	143.5	95.4	81.8
TQAM	0.86	0.61	-3.15	1053.6	49.5	96.0	148.8	98.1	86.1
p-nitrofenol									
Isolado	1.51	-0.53	1.42	1064.4	51.3	97.4	122.6	90.4	62.7
ADIM	1.98	-0.69	1.99	-	51.5	88.2	141.5	93.7	78.4
TQAM	2.00	-0.75	2.11	1043.7	47.5	93.2	154.3	98.3	92.8

A capacidade de ADIM em reproduzir as polarizabilidades dos cálculos puramente baseados em TQAM é claramente evidenciada na Figura 13. Com erros menores que 1% em todas as componentes, a reprodutibilidade é praticamente perfeita para o butano, em que quase não há interações via sobreposição orbitalar e, portanto, efeitos de transferência de cargas são pouco pronunciados. Para os outros dois agregados de interações fracas, benzeno e piridazina, os erros nas componentes individuais são menores que 5% e conseqüentemente há boa reprodutibilidade dos valores isotrópicos e anisotrópicos. Para os isômeros de nitrofenol, os desvios são na faixa de 5-10% nas componentes individuais. Entretanto, mesmo que o aumento de polarizabilidade seja muito semelhante em ambos os isômeros, há maior concordância com ADIM para o composto meta. Enquanto o m-nitrofenol se assemelha à reprodutibilidade obtida para o ácido succínico, o p-nitrofenol se assemelha à p-nitroanilina; não só em termos de reprodutibilidade, mas também em geometria e empacotamento cristalino. Aqui, mesmo que não haja constrição de volume significativa impedindo o aumento de polarizabilidade, como ocorre no ácido succínico, a formação de anéis planares indica uma menor contribuição dos efeitos de polarização e transferência de cargas dado os efeitos compensativos de doação e recebimento de densidade eletrônica; o que faz com que ADIM descreva melhor o m-nitrofenol. De fato, percebe-se um aumento mais significativo do momento de dipolo ao adicionar vizinhanças no p-nitrofenol ante ao seu isômero, enfatizando que os efeitos de campo cristalino são mais acentuados. Estes resultados reforçam ainda mais o fato da maior deficiência de ADIM residir na falta de previsibilidade de efeitos advindos de polarização e transferências de cargas, oriundos de sobreposição orbitalar.

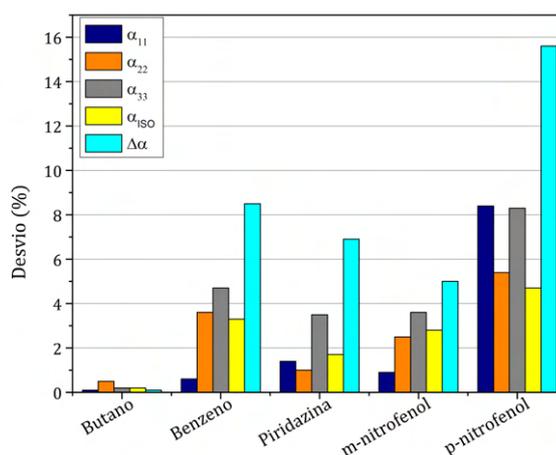


Figura 13 – desvio percentual das componentes principais, isotropia e anisotropia das moléculas centrais de cada agregado de butano, benzeno, piridazina, -m e -p nitrofenol, comparando ADIM em relação ao cálculo totalmente quântico baseado em TQAM

O modelo proposto em (JABLUSZEWSKA et al., 2020) permite estimar com precisão o mapa de potencial eletrostático da molécula baseando-se nos momentos de

dipolo atômicos.

$$V(\mathbf{r}; \Omega) = \frac{\boldsymbol{\mu}(\Omega) \cdot \mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3} \quad (7.1)$$

Em que $V(\mathbf{r}; \Omega)$ é o potencial eletrostático gerado em um ponto do espaço \mathbf{r} por uma base atômica Ω . A soma de todos os átomos leva ao mapa molecular. Este modelo simples foi implementado em Fortran 90 e os mapas de potencial das moléculas polares foram obtidos conforme Fig. 14. É claro a boa reprodutibilidade de ADIM nos mapas de potencial, indicando a eficiência do modelo clássico para reprodução dos momentos de dipolo não só moleculares, mas também atômicos. Para a piridazina é evidenciado que os efeitos de campo cristalino acontecem mais pronunciadamente nas regiões dos nitrogênios e no centro do anel. Assim como ocorre para as regiões nitro e hidroxila dos isômeros de nitrofenol. Como consequência das interações de hidrogênio direcionais, a região do grupo $-OH$ é a mais afetada tornando-se bastante positiva, bem como a região grupo $-NO_2$, por ser acceptor de ligação de hidrogênio, se torna mais negativa. Ainda é visível um aumento mais significativo do potencial no centro do anel no p-nitrofenol ante ao seu isômero, reforçando ainda mais a intensidade das interações intermoleculares e os efeitos de campo cristalino.

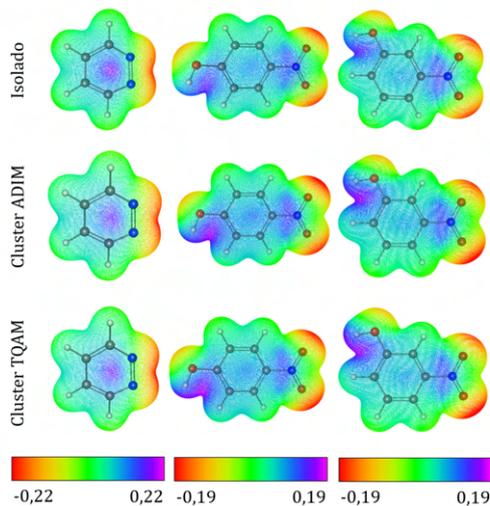


Figura 14 – mapas de potencial eletrostático (em u.a.) sobrepostos sobre a superfície de isodensidade (0,01 u.a.) da molécula isolada e das moléculas centrais estimadas por ADIM e com cálculos puramente quânticos baseados em TQAM dos respectivos agregados de piridazina, m-nitrofenol e p-nitrofenol

Para avaliar a eficiência de ADIM em reconstruir propriedades opto-eletrônica de moléculas, escolheram-se dois compostos protótipos: bis(feniletinil)antraceno, um composto poliaromático, e L-leucilglicilglicina, um tripeptídeo. Estes podem ser pensados como sendo formados de fragmentos menores, Fig. 15: dois toluenos e um antraceno, no caso do poliaromático, e um conjunto de três resíduos de aminoácidos, para o peptídeo. Portanto, a

primeira molécula é originada pelas ligações $C(sp) - C(sp)$, enquanto a segunda é obtida exatamente pelas ligações peptídicas. Note que a fragmentação consiste em quebrar a molécula e suturá-la com hidrogênios e, portanto, há três cenários possíveis de avaliação: o primeiro, em que os fragmentos são conectados (removendo-se os hidrogênios adicionais) sem qualquer tipo de interação. O segundo consiste em juntar os fragmentos e perturbá-los com seus respectivos vizinhos utilizando ADIM. Por fim, realizou-se o cálculo quantomecânico de toda a molécula e posterior utilização da TQAM para obtenção das propriedades opto-eletrônicas.

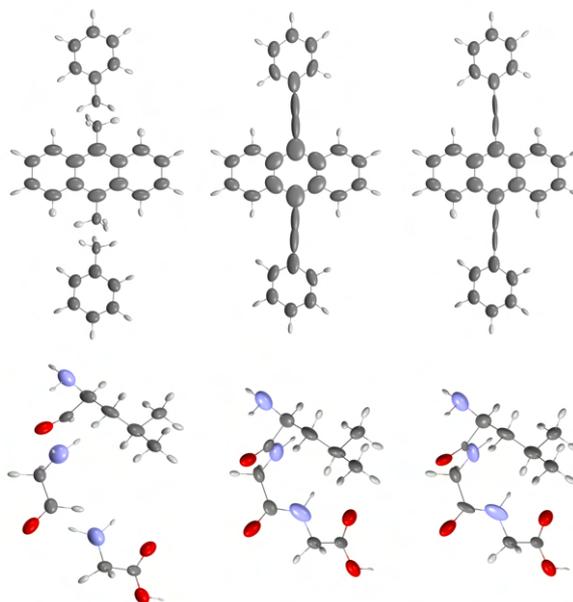


Figura 15 – polarizabilidades atômicas para o bis(feniletinil)antraceno e L-leucilglicilglicina. Na esquerda, fragmentos utilizados para construção da molécula, no meio o cálculo quântico (TQAM) de toda a molécula utilizando-se do nível de cálculo M06-HF/aug-cc-pVDZ e na direita ADIM

Ao conectar os fragmentos e perturbá-los, seja por ADIM ou TQAM, há uma mudança significativa nos tensores atômicos dos átomos envolvidos nas ligações químicas. Isto é mais evidente no poliaromático, fazendo com que os carbonos sp sejam muito mais volumosos: há um aumento de três vezes no valor isotrópico, indo de 6 para 18 u.a. ao passar do caso sem interação para o cálculo totalmente quântico. A variação na anisotropia nestes átomos é ainda maior, cerca de cinco vezes, indo de 5 para 39 u.a., com forte influência da componente direcional na direção ligação química $C(sp) - C(sp)$. Ainda, ADIM recupera parcialmente este aumento de polarizabilidade, com erros percentuais de 29% no valor isotrópico e 37% referente a anisotropia, tomando como referência o cálculo quantomecânico de toda a molécula. Para o tripeptídeo, em que a estrutura é intrinsecamente menos anisotrópica, ADIM tem performance superior. Quando as ligações peptídicas são criadas, os elipsoides dos carbonos e nitrogênios envolvidos nas conexões se reorientam em relação ao eixo das ligações. Em relação à junção glicina-glicina, o valor

isotrópico do carbono ali presente é o mesmo tanto para ADIM, quanto para a referência (5.4 u.a.); para a anisotropia, tem-se 10.1 u.a. em ADIM e 6.2 a.u. para o cálculo totalmente via TQAM. Já para o respectivo nitrogênio desta ligação peptídica, tanto a anisotropia quanto o valor isotrópico são bem reproduzidos, sem desvios significativos. A extensão das ligações covalentes produz efeitos mais distantes de onde as conexões são feitas, o que é bastante evidente no poliaromático. Ainda, a perturbação não covalente, via efeitos eletrostáticos, por exemplo, também gera efeitos de polarização e também é recuperado por ADIM.

Os valores moleculares dos momentos de dipolo e polarizabilidades estão reunidos na Tabela 8, enquanto os valores das componentes principais dos tensores de polarizabilidades podem ser melhor comparados a partir da Figura 16. ADIM apresenta cerca de 30% de desvio no valor anisotrópico, para ambos os compostos, 15% no valor isotrópico do poliaromático e praticamente perfeito para a isotropia do peptídeo; o que mostra um aumento de performance em relação aos valores atômicos das bases presentes nas junções dos fragmentos. Entretanto, se mostra ainda dependente da intensidade de efeitos de polarização e transferência de cargas entres os grupos funcionais. Uma vez que o poliaromático apresenta conjugação extensas, efeitos de polarização são ainda mais pronunciados, dado a maior facilidade de fluxo eletrônico ao aplicar um campo elétrico. Ainda, há uma forte anisotropia estrutural, ou seja, a densidade eletrônica está concentrada no plano molecular, o que torna os efeitos de transferência de cargas mais proeminentes. É por este motivo que a maior fonte de erros se encontra na maior componente principal do tensor de polarizabilidade, enquanto as outras duas são muito melhor reproduzidas, o que alavanca o erro na anisotropia.

Tabela 8 – momentos de dipolo e principais componentes do tensor de polarizabilidade (em u.a.) dos fragmentos somados e a partir das perturbações clássicas (ADIM) e quânticas (TQAM, M06-HF/aug-cc-pVDZ). Volume molecular (em u.a.) foi definido a partir da superfície de isodensidade em 0,001 u.a.

	μ_x	μ_y	μ_z	VOLUME	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	$\Delta\alpha$
Poliaromático									
Sem interação	0.00	-0.04	0.01	3208.8	192.6	367.8	424.9	328.4	209.7
ADIM	-0.01	-0.04	0.01	-	173.8	388.8	508.6	357.1	293.8
TQAM	0.00	0.04	0.00	3369.9	186.3	402.6	669.3	419.4	419.0
Tripeptídeo									
Sem interação	-1.31	-0.50	1.03	2265.8	145.0	168.6	170.6	161.4	24.7
ADIM	-1.35	-0.88	1.62	-	134.8	155.2	190.6	160.2	49.0
TQAM	-1.46	-0.88	1.88	2138.7	138.8	155.7	181.3	158.6	37.1

Como um potencial candidato para síntese de polímeros com alto índice de refração, o bis(feniletinil)antraceno enfatiza as desvantagens do ADIM para este tipo de aplicação. Uma cadeia unidimensional é estruturalmente anisotrópica e, portanto, o modelo clássico falharia ainda mais em fornecer estimativas muito precisas sobre a polarizabilidade ao longo da direção principal de macromoléculas lineares. Por outro lado, pode ainda ser útil como

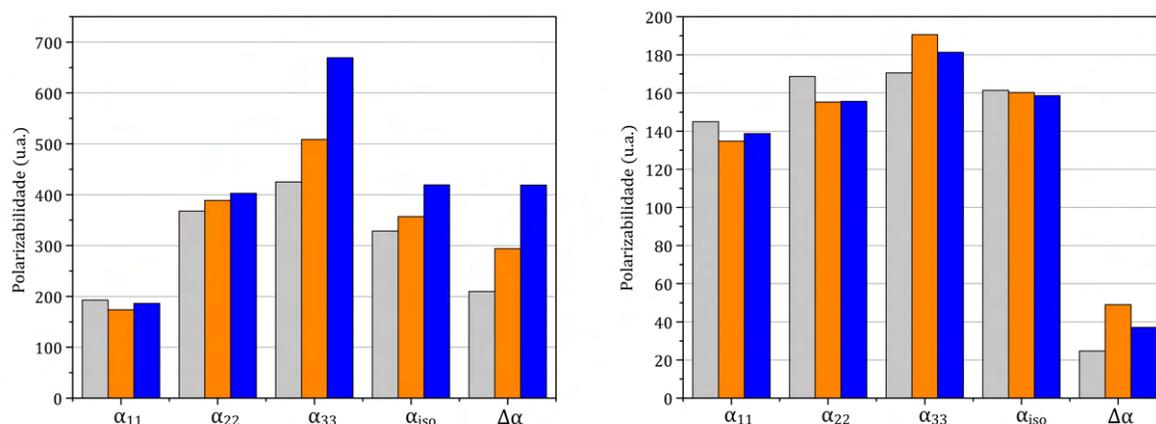


Figura 16 – componentes principais dos tensores de polarizabilidade moleculares do poliaromático (esquerda) e tripeptídeo (direita). Em cinza, junção dos fragmentos sem interação; em laranja, ADIM e em azul cálculo totalmente quântico (TQAM)

um primeiro procedimento rápido para a triagem entre uma série de unidades monoméricas candidatas, a fim de selecionar a mais eficiente para a síntese. No entanto, o método eletrostático é significativamente mais preciso para o tripeptídeo. Para este composto, há boa reprodutibilidade das componentes principais do tensor de polarizabilidade e subestimação de 14% na maior componente do momento de dipolo. Os mapas de potencial eletrostático, mostrados na Figura 17, indicam que aquele calculado usando TQAM em todo o tripeptídeo é muito semelhante ao ADIM, com um erro absoluto na ordem de 0,05 u.a. Tal desvio está concentrado nas regiões da ligação peptídica, enquanto os grupos funcionais terminais são reproduzidos com exatidão, fornecendo assim uma imagem muito precisa para descrever interações intra e intermoleculares mais fracas em biomoléculas.

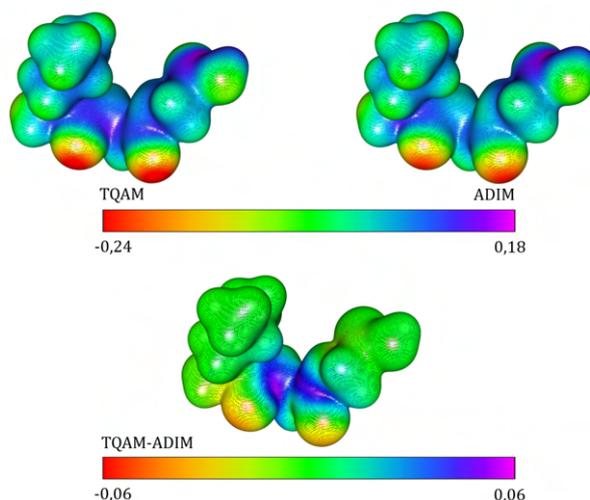


Figura 17 – mapas de potencial eletrostático (u.a.) sobre a superfície de isodensidade em 0,01 u.a. para o tripeptídeo calculadas a partir de ADIM e TQAM. A diferença QTAM-ADIM enfatiza os maiores erros presentes nas ligações peptídicas

8 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram estudados alguns aspectos relacionados aos grupos funcionais em cristais moleculares, de modo a propor novas estruturas para materiais ópticos. Primeiramente, ranqueou-se um conjunto de funcionais DFT/aug-cc-pVDZ, baseados em um conjunto de cálculos *ab initio*, para classificar a polarizabilidade de uma série de grupos funcionais, de acordo com o impacto no comportamento óptico. Isto permitiu a diferenciação de grupos que agem como fonte do comportamento óptico molecular daqueles que agem apenas marginalmente e contribuem menos. Em particular, nitro ($-NO_2$), tiocetona ($-S$) e éster ($-COO$), tendem a maximizar a polarizabilidade da célula unitária, ao mesmo tempo que são responsáveis pela maximização da anisotropia, o que deve ser analisado cuidadosamente em casos em que se deseje controle de birrefringência. Mesmo que as evidências empíricas acerca das preferências por certos grupos funcionais se acumulou durante os anos, (LIU; UEDA, 2009), os resultados apresentados permitem a avaliação quantitativa da eficiência de grupos funcionais, permitindo, então, a predição do comportamento óptico seja em fase gasosa ou condensada. Na realidade, a melhor técnica deve ser escolhida de modo a aumentar o custo/benefício. Cálculos quantomecânicos do agregado inteiro, e posterior particionamento da densidade eletrônica, têm a grande vantagem de se incluir os efeitos de polarização, transferência de carga e restrição de volume. Entretanto, o custo computacional se torna elevado ao aumentar o tamanho do agregado, sendo que onze moléculas ou mais, o tempo se torna inviável, de modo que cálculos periódicos se tornam competitivos; ainda, o formato do agregado deve ser escolhido cuidadosamente, dado às dificuldades de particionamento da densidade eletrônica para casos de assimetria pronunciada.

Embora não considerem efeitos providos de interação orbitalar, os métodos de interação clássica eletrostática convergem rapidamente e se mostram extremamente eficientes tanto para ADIM quanto para MDIM. Os modelos reproduzem bem as polarizabilidades dos métodos totalmente quantomecânicos, especialmente para o metilbenzoato e o grupo éster, em que há presença de interações intermoleculares mais fracas. Também há boa reprodutibilidade para o ácido succínico e seu grupo funcional, em que a presença de anéis planares intermoleculares de oito membros faz com que efeitos de transferência de cargas não sejam efetivos e os efeitos eletrostáticos predominem. Para os demais sistemas prototípicos, a presença de ligações intermoleculares fortes e a predominância de efeitos de

sobreposição orbitalar dominam, de modo que o modelo eletrostático se distancie mais dos resultados totalmente quantomecânicos; embora os modelos também sejam concordantes. O modelo ADIM se sobressai ao MDIM, uma vez que considera um conjunto de dipolos muito maiores e bem distribuídos espacialmente, de forma a ser mais preciso, especialmente, ao se tratar da anisotropia.

Nos limites, têm-se os cálculos em fase cristalina, envolvendo condições periódicas de contorno, e os cálculos em fase gasosa. Entretanto, enquanto o primeiro sofre de limitações técnicas, como a deficiência de correlação eletrônica e o custo computacional, o segundo negligencia completamente o ambiente intermolecular e, portanto, não melhora a estimativa da polarizabilidade. Desta maneira, utilizar o modelo eletrostático pode ser uma alternativa rápida e eficiente para estudar o comportamento dos blocos construtores de cristais moleculares e, assim, propor novos materiais de forma eficiente. É justamente na direção de criar um banco de dados contendo o maior número possível de blocos construtores que ADIM se torna uma ferramenta poderosa. Por mais que o valor isotrópico se mantenha próximo daquele encontrado em moléculas isoladas, ao olhar para os agregados, em que a primeira esfera de coordenação foi contemplada, a anisotropia varia significativamente, o que mostra a necessidade de se corrigir efeitos de campo cristalino.

Não só para moléculas contendo ligações de hidrogênio direcionais no empacotamento cristalino, ADIM se mostrou uma ferramenta ainda mais poderosa para compostos contendo ligações mais fracas, como o caso de agregados lineares de butano, benzeno e piridazina. Nestes compostos os erros das componentes do tensor principal foram menores que 5% se comparado ao o cálculo totalmente quantomecânico dos agregados. ADIM se mostrou ainda muito eficiente em empacotamentos em que a influência da polarização é menos pronunciada. Este é o caso dos dois isômeros de nitrofenol, em que o aumento de momento de dipolo mais acentuado no isômero -p fez com que ADIM fosse menos reproduzível, com erros menores que 9% nas componentes individuais. Isto evidencia ainda mais a dependência da polarização e transferência de cargas no que tange à boa concordância de resultados. Mapas de potencial eletrostáticos mostram que os momentos de dipolo atômicos são bem reproduzidos a ponto de gerarem mapas moleculares praticamente idênticos entre ADIM e o cálculo totalmente quântico. Em ligações covalentes ADIM apresenta falhas maiores, em especial no composto poliaromático, em que a grande extensão de conjugação torna ainda mais pronunciado os efeitos de polarização ante um campo elétrico. Embora a reprodução não seja tão precisa neste caso, em especial para cadeias lineares conjugadas, ADIM pode ser empregado como uma ferramenta rápida para selecionar grupos funcionais candidatos na síntese de novas moléculas. Por fim, há boa reprodutibilidade, tanto nas componentes individuais quanto para o momento de dipolo, do tripeptídeo. Ao fazer as conexões e juntar os fragmentos, ADIM mostra a clara reorientação dos tensores nas direções das ligações peptídicas. É justamente ali que os maiores erros acontecem, o que é evidenciado pelos mapas de potencial eletrostáticos. Portanto, estudar como ADIM pode

ser aplicado e em quais situações o desempenho é melhor, em especial para criar novas macromoléculas, constitui parte dos avanços desta pesquisa. As estratégias adotadas neste trabalho são ferramentas úteis para racionalizar o desenvolvimento de novos materiais orgânicos com propriedades opto-eletrônicas de interesse.

REFERÊNCIAS

- ALLEN, F. H.; BRUNO, I. J. Bond lengths in organic and metal-organic compounds revisited: X—h bond lengths from neutron diffraction data. *Acta Cryst. Sect. B*, v. 66, p. 380–386, 2010. Citado na página 27.
- ANDRE, J.; DALHALLE, J. Quantum chemistry and molecular engineering of oligomeric and polymeric materials for optoelectronics. *Chemical Reviews*, v. 91, n. 5, 1991. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 41.
- APPLEQUIST, J.; CARL, J. R.; FUNG, K. An atom dipole interaction model for molecular polarizability. application to polyatomic molecules and determination of atom polarizabilities. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 94, p. 2952–2960, 1972. Citado 3 vezes nas páginas 28, 29 e 71.
- ARRUDA, P. M. Bases gaussianas geradas em ambiente atômico e molecular. *Universidade Federal do Espírito Santo - Dissertação de Mestrado*, 2014. Citado na página 27.
- BADER, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford: Oxford University Press, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 46.
- BADER, R. F. W. Principle of stationary action and the definition of a proper open system. *Phys. Rev. B*, v. 49, p. 13348–13356, 1994. Citado na página 22.
- BADER, R. F. W. et al. Properties of atoms in molecules: dipole moments and transferability of properties. *J. Chem. Phys.*, v. 87, p. 1142–1152, 1987. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 46.
- BADER, R. F. W.; MATTA, C. F. Properties of atoms in crystals: Dielectric polarization. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 85, p. 592–607, 2001. Citado na página 21.
- BATISTA, V. H. S. C. Comparação entre funcionais de densidade no estudo de propriedades eletrônicas de derivados da artemisinina. *Universidade Federal do Triângulo Mineiro - Dissertação de Mestrado*, 2014. Citado na página 56.
- BRAGA, J. P. *Fundamentos de Química Quântica*. 1. ed. Viçosa: Editora UFV, 2007. Citado na página 36.
- BURKE, K.; WAGNER, L. O. Dft in a nutshell. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 113, p. 96–101, 2013. Citado na página 43.
- CANUTO, S. Finite-field hartree-fock calculations of atomic and molecular polarizabilities. *Revista Brasileira de Física*, v. 18, p. 121–134, 1988. Citado na página 41.

CHAMPAGNE, B.; BISHOP, D. M. Calculations of nonlinear optical properties for the solid state. *Adv. Chem. Phys.*, v. 126, p. 41–92, 2003. Citado na página 20.

CRAMER, C. J. *Essentials of computational chemistry: theories and model*. 2. ed. University of Minnesota, USA: John Wiley and Sons, Ltd, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 43.

DAUTER, Z.; JASKOLSKIB, M. How to read (and understand) volume a of international tables for crystallography: an introduction for nonspecialists. *Applied Crystallography*, v. 43, p. 1150–1171, 2010. Citado na página 44.

DOVESI, R. et al. Crystal 17. *WIREs Comput Mol Sci.*, v. 8, p. e1360, 2018. Citado na página 28.

DREUW, A.; HEAD-GORDON, M. Failure of time-dependent density functional theory for long-range charge-transfer excited states: The zincbacteriochlorin-bacteriochlorin and bacteriochlorophyll-spheroidene complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 126, p. 4007–2016, 2004. Citado na página 56.

DUNMUR, D. A. The local electric field in anisotropic molecular crystals. *Mol. Phys.*, v. 23, p. 109–115, 1972. Citado na página 71.

ELKING, D. M. et al. A finite field method for calculating molecular polarizability tensors for arbitrary multipole rank. *J Comput Chem.*, v. 32(15), p. 3283–3295, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 22, 49 e 51.

ERNST, M.; SANTOS, L. H. R. D.; MACCHI, P. Optical properties of metal-organic networks from distributed atomic polarizabilities. *CrystEngComm.*, v. 18, p. 7339–7346, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 77.

EWIG, C. S.; WALDMAN, M.; MAPLE, J. R. Ab initio atomic polarizability tensors for organic molecules. *J. Phys. Chem. A*, v. 106, p. 326–334, 2002. Citado na página 22.

FRISCH, M. J. et al. Gaussian 16 (revision c.01). *Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.*, 2016. Citado na página 27.

GELDOF, D. et al. Partitioning of higher multipole polarizabilities: Numerical evaluation of transferability. *J. Phys. Chem. A*, v. 115, p. 13096–13103, 2011. Citado na página 22.

GORDON, M. H.; HAIT, D. How accurate are static polarizability predictions from density functional theory? an assessment over 132 species at equilibrium geometry. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 20, p. 19800–19810, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 55.

GUILLAUME, M.; CHAMPAGNE, B. Modeling the electric field third-order nonlinear responses of an infinite aggregate of hexatriene chains using the electrostatic interaction model. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 7, p. 3284–3289, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 71.

GUILLAUME, M. et al. Electrostatic interaction schemes for evaluating the polarizability of silicon clusters. *J. Chem. Phys.*, v. 130, p. 134715, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 71 e 73.

- HAMMOND, J. R. et al. Accurate dipole polarizabilities for water clusters $n=2-12$ at the coupled-cluster level of theory and benchmarking of various density functionals. *J. Chem. Phys.*, v. 131, p. 214103, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 51.
- HELGAKER, T. et al. A priori calculation of molecular properties to chemical accuracy. *J. Phys. Org. Chem.*, v. 17, p. 913–933, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 37.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, p. 864–871, 1964. Citado na página 42.
- JABLUSZEWSKA, A. et al. Accurate modelling of group electrostatic potential and distributed polarizability in dipeptides. *ChemPhysChem*, v. 21, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 72 e 79.
- JAYATILAKA, D. et al. Refractive indices for molecular crystals from the response of x-ray constrained hartree-fock wavefunctions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 11, p. 7209–7218, 2009. Citado na página 69.
- JORGENSEN, P.; SIMONS, J. Second-quantization-based methods in quantum chemistry. *Acad. Press, N. York*, 1981. Citado na página 40.
- KALUGINA, Y. N.; BULDAKOV, M. A.; CHEREPANOV, V. N. Static hyperpolarizability of the van der waals complex ch_4-n_2 . *J. Comput. Chem.*, v. 33, p. 2544–2553, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 77.
- KEITH, T. A. Atomic response properties. In: MATTA, C. F.; BOYD, R. J. (Ed.). *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. cap. 3, p. 61–94. Citado na página 22.
- KEITH, T. A. Aimall (version 19.10.12). *AIMAll (Version 19.10.12), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, aim.tkgristmill.com*, 2019. Citado na página 27.
- KHORASANI, S. On the bloch theorem and orthogonality relations. *Journal of Lasers, Optics Photonics*, v. 2, 2015. Citado na página 44.
- KOHN, W.; SHAN, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, p. 1133–1138, 1965. Citado na página 42.
- KRAWCZUK, A.; PÉREZ, D.; MACCHI, P. Polaber: a program to calculate and visualize distributed atomic polarizabilities based on electron density partitioning. *J. Appl. Cryst.*, v. 57, p. 1452–1458, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 27, 47 e 69.
- KUCHARSKI, S. A.; BARTLETT, R. J. The coupled-cluster single, double, triple and quadruple excitation method. *J. Chem. Phys.*, v. 97, p. 4282–4288, 1992. Citado na página 51.
- KUMAR, A.; GADRE, S. R. Exploring the gradient paths and zero flux surfaces of molecular electrostatic potential. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 12, n. 4, p. 1705–1713, 2016. Citado na página 46.
- LAIDIG, K. E.; BADER, R. F. W. Properties of atoms in molecules: Atomic polarizabilities. *J. Chem. Phys.*, v. 93, p. 7213–7224, 1990. Citado na página 21.

- LIU, J.; UEDA, M. High refractive index polymers: fundamental research and practical applications. *J. Mater. Chem.*, v. 19, p. 8907–8919, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 84.
- LOCKNAR, S. A.; PETEANU, L. A.; SHUAI, Z. Calculation of ground and excited state polarizabilities of unsubstituted and donor/ acceptor polyenes: A comparison of the finite-field and sum-over-states methods. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 103, p. 2197–2201, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 41.
- MA, H.; JEN, A. K.-Y.; DALTON, L. R. Polymer-based optical waveguides: Materials, processing and devices. *Adv. Mater.*, v. 14, p. 1339–1365, 2002. Citado na página 20.
- MATTA, C. F.; BOYD, R. J.; BECKE, A. The quantum theory of atoms in molecules: From solid state to dna and drug design. *Wiley*, p. 567, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 46.
- MCCRONE, W. C.; HITES, R. Crystallographic data. 78. succinic acid i (butanedioic acid). *Anal. Chem.*, v. 26, n. 2, p. 422, 1954. Citado na página 69.
- MILLER, K. J. Additivity methods in molecular polarizability. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 112, p. 8533–8542, 1990. Citado na página 22.
- MKADMH, A. M.; HINCHLIFFE, A.; ABU-AWWAD, F. M. Atom additive model based on dipole field tensor to compute static average molecular dipole polarizabilities. *J. Mol. Struct. THEOCHEM.*, v. 901, p. 9–17, 2009. Citado na página 71.
- MORGON, H. N.; COUTINHO, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. 1. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007. Citado 11 vezes nas páginas 23, 24, 35, 36, 37, 38, 39, 41, 43, 51 e 56.
- MOYSÉS, N. H. Física básica 2: Fluidos, oscilações e ondas, calor. *Editora Edgard Blucher*, 4 edição, 2002. Citado na página 44.
- OLSEN, J.; JORGENSEN, P. Divergence in møller–plesset theory: A simple explanation based on a two-state model. *The Journal of Chemical Physics*, v. 112, p. 9736–9748, 2000. Citado na página 38.
- ORLANDO, R. et al. Calculation of the first static hyperpolarizability tensor of three-dimensional periodic compounds with a local basis set: A comparison of lda, pbe, pbe0, b3lyp and hf results. *J. Chem. Phys.*, v. 132, p. 244106, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 45.
- OTERO, N. et al. Hirshfeld-based intrinsic polarizability density representations as a tool to analyze molecular polarizability. *J. Comput. Chem.*, v. 36, p. 1831–1843, 2015. Citado na página 22.
- PANHUIS, M. in het; MUNN, R. W.; POPELIER, P. L. A. Distributed polarizability analysis for para-nitroaniline and meta-nitroaniline: Functional group and charge-transfer contributions. *J. Chem. Phys.*, v. 120, p. 11479–11486, 2004. Citado na página 22.
- PIELA, L. (Ed.). *Chapter 12 - The molecule in an electric or magnetic field*. Amsterdam: Elsevier, 2007. 615-680 p. ISBN 978-0-444-52227-6. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 41.

- PRADO, A. S. Estudo da parametrização de funcionais lrc aplicados a propriedades Ópticas de carotenóides. *Universidade de Brasília - Dissertação de Mestrado*, 2014. Citado na página 56.
- PROCOPIO, M. B.; CESAR, A. Polarizabilidades e primeira hiperpolarizabilidades elétricas dipolares de Ésteres e-4-amino-trans-1,3-butadienil-(1,2-di-hidroxibenzeno) de boro, alumínio e gálio. *Quim. Nova*, v. 32, p. 1157–1163, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 42.
- PURVIS, G. D.; BARTLETT, R. J. A full coupled cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. *J. Chem. Phys.*, v. 76, p. 1910, 1982. Citado na página 40.
- REIS, H. et al. Calculation of macroscopic first- and third-order optical susceptibilities for the benzene crystal. *Theor. Chem. Acc.*, v. 99, p. 384–390, 1998. Citado na página 71.
- SANTOS, L. H. R. Materials properties from electron density distributions. *PhD thesis, University of Bern, Suíça*, 2016. Citado na página 45.
- SANTOS, L. H. R.; KRAWCZUK, A.; MACCHI, P. Distributed atomic polarizabilities of amino acids and their hydrogen-bonded aggregates. *J. Phys. Chem. A*, v. 119, p. 3285–3298, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 22, 25, 49 e 55.
- SANTOS, L. H. R.; MACCHI, P. The role of hydrogen bond in designing molecular optical materials. *Crystals*, v. 6, p. 43, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.
- SANTOS, L. H. R. D. et al. Crystal structure, vibrational frequencies and polarizability distribution in hydrogen-bonded salts of pyromellitic acid. *Acta Cryst. Sect. B*, v. 76, p. 144–156, 2020. Citado na página 21.
- SCUSERIA, G. E.; Schaefer III, H. F. A new implementation of the full ccsdt model for molecular electronic structure. *Chem. Phys. Lett.*, v. 152, p. 382–386, 1988. Citado na página 51.
- SITE, L. D. The zero flux surface of the electronic wavefunction's gradient: A generalization of bader's definition of atoms in molecules and in condensed systems. *International Journal of Modern Physics B*, v. 14, n. 18, p. 1891–1901, 2000. Citado na página 46.
- SOUSA, S. F.; FERNANDES, P. A.; RAMOS, M. J. General performance of density functionals. *J. Phys. Chem. A*, v. 111, p. 10439–10452, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 55.
- SPACKMAN, M. A.; MUNSHI, P.; JAYATILAKA, D. The use of dipole lattice sums to estimate electric fields and dipole moment enhancement in molecular crystals. *Chem. Phys. Lett.*, v. 443, p. 87–91, 2007. Citado na página 71.
- STOUT, J. M.; DYKSTRA, C. E. A distributed model of the electrical response of organic molecules. *J. Phys. Chem. A*, v. 102, p. 1576–1582, 1998. Citado na página 22.
- SZABO, A.; OSTLUND, N. S. Modern quantum chemistry. *Dover, New York*, 1996. Citado na página 34.

- WEI, Q. et al. Hyperbranched polymers with high transparency and inherent high refractive index for application in organic light-emitting diodes. *Adv. Funct. Mater.*, v. 26, p. 2545–2553, 2016. Citado na página 20.
- WU, K.; SNIJDERS, J. G.; LIN, C. Reinvestigation of hydrogen bond effects on the polarizability and hyperpolarizability of urea molecular clusters. *J. Phys. Chem. B*, v. 106, p. 8954–8958, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 67.
- WU, T.; KALUGINA, Y. N.; THAKKAR, A. J. Choosing a density functional for static molecular polarizabilities. *Chem. Phys. Lett.*, v. 635, n. 1, p. 257–261, 2015. Citado na página 55.
- YEREMIN, E. N. (Ed.). *The Foundations of Chemical Kinetics*. Moscou: MIR Publishers, 1979. 438 p. Citado na página 32.
- ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.*, v. 120, p. 215–241, 2008. Citado na página 28.
- ZOU, S.-J. et al. Recent advances in organic light-emitting diodes: toward smart lighting and displays. *Mater. Chem. Front.*, v. 4, p. 788–820, 2020. Citado na página 20.

A - MATERIAL COMPLEMENTAR AO TEXTO

Tabela 9 – energias e polarizabilidades (u.a.) obtidas a partir de cálculos *ab initio* utilizando diferentes níveis de cálculo para ureia e ácido succínico

	BASE	ENERGIA	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	
Ureia	HF	cc-pvdz	-224,001122218	13,2	27,7	30,0	23,6
	HF	aug-cc-pvdz	-224,023541989	24,1	35,1	37,1	32,1
	HF	cc-pvtz	-224,071618049	18,8	31,2	33,3	27,7
	HF	aug-cc-pvtz	-224,076718992	24,2	35,7	37,3	32,4
	HF	cc-pvqz	-224,089336156	21,4	33,3	35,1	29,9
	HF	aug-cc-pvqz	-224,090950545	24,3	35,8	37,4	32,5
	MP2	cc-pvdz	-224,646679175	13,5	30,6	32,7	25,6
	MP2	aug-cc-pvdz	-224,708584480	27,1	40,2	42,4	36,6
	MP2	cc-pvtz	-224,881940795	19,6	34,6	36,8	30,3
	MP2	aug-cc-pvtz	-224,904168808	27,1	41,0	42,9	37,0
	MP2	cc-pvqz	-224,959229612	22,8	37,2	39,3	33,1
	MP2	aug-cc-pvqz	-224,968854026	27,2	41,2	42,8	37,0
	CISD	cc-pvdz	-224,580600810	13,3	29,0	31,2	24,5
	CISD	aug-cc-pvdz	-224,629455310	25,2	37,3	39,5	34,0
	CCSD	cc-pvdz	-224,670179800	13,4	30,1	32,2	25,2
	CCSD	aug-cc-pvdz	-224,728903120	26,4	39,3	41,5	35,7
Ac. Succínico	HF	cc-pvdz	-454,493782245	33,7	51,6	59,5	48,2
	HF	aug-cc-pvdz	-454,525434770	42,9	60,8	69,8	57,8
	HF	cc-pvtz	-454,626671115	39,1	56,5	65,6	53,7
	HF	aug-cc-pvtz	-454,632860410	43,5	61,0	70,7	58,4
	HF	cc-pvqz	-454,659911843	41,0	59,2	68,6	56,3
	HF	aug-cc-pvqz	-454,661583661	43,8	61,4	70,6	58,6
	MP2	cc-pvdz	-455,758634692	34,9	54,3	65,8	51,6
	MP2	aug-cc-pvdz	-455,860483506	46,1	67,0	79,1	64,1
	MP2	cc-pvtz	-456,211236979	40,7	60,6	73,1	58,1
	MP2	aug-cc-pvtz	-456,248709533	46,4	67,2	80,0	64,5
	MP2	cc-pvqz	-456,360558410	43,5	64,2	76,3	61,3
	MP2	aug-cc-pvqz	-456,376846752	46,4	67,1	79,6	64,4
	CISD	cc-pvdz	-455,510615560	33,9	52,3	61,6	49,3
	CISD	aug-cc-pvdz	-455,583344070	43,8	62,8	72,6	59,7
	CCSD	cc-pvdz	-455,798257190	34,0	53,7	64,1	50,6
	CCSD	aug-cc-pvdz	-455,895493510	45,4	65,7	75,7	62,3

Tabela 10 – energias e polarizabilidades (u.a.) obtidas a partir de cálculos *ab initio* utilizando diferentes níveis de cálculo para p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato

	BASE	ENERGIA	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	
p-Nitroanilina	HF	cc-pvdz	-489,24470808	31,6	89,0	123,4	81,3
	HF	aug-cc-pvdz	-489,27680194	53,7	98,2	140,1	97,3
	HF	cc-pvtz	-489,37889871	43,0	93,5	131,3	89,3
	HF	aug-cc-pvtz	-489,38560814	53,9	98,6	140,5	97,7
	HF	cc-pvqz	-489,41301922	49,2	95,8	136,1	93,7
	HF	aug-cc-pvqz	-489,41523772	53,9	98,5	140,8	97,7
	MP2	cc-pvdz	-490,73350954	31,3	92,5	133,6	85,8
	MP2	aug-cc-pvdz	-490,83699958	55,9	103,8	157,5	105,8
	MP2	cc-pvtz	-491,21062307	43,0	97,8	143,8	94,9
	MP2	aug-cc-pvtz	-491,25147444	55,9	104,4	157,9	106,1
	MP2	cc-pvqz	-491,36951771	49,6	100,5	150,1	100,1
	MP2	aug-cc-pvqz	-491,38774850	55,8	104,1	157,9	105,9
	CISD	cc-pvdz	-490,37263561	31,3	89,7	125,8	82,3
	CISD	aug-cc-pvdz	-490,44310672	53,7	99,0	144,2	99,0
	CCSD	cc-pvdz	-490,76283057	31,3	90,9	127,9	83,4
	CCSD	aug-cc-pvdz	-490,85961804	55,1	101,9	150,5	102,5
4-Mercaptopiridina	HF	cc-pvdz	-644,23066524	30,2	66,7	134,0	76,9
	HF	aug-cc-pvdz	-644,24541806	56,2	83,4	147,2	95,6
	HF	cc-pvtz	-644,30888680	42,1	74,5	141,5	86,0
	HF	aug-cc-pvtz	-644,31256914	57,2	84,8	149,6	97,2
	HF	cc-pvqz	-644,32916858	49,5	79,4	145,2	91,4
	HF	aug-cc-pvqz	-644,33032737	57,4	85,2	149,5	97,4
	MP2	cc-pvdz	-645,17089715	29,8	70,9	142,7	81,1
	MP2	aug-cc-pvdz	-645,22845311	57,2	89,3	162,7	103,0
	MP2	cc-pvtz	-645,46639716	41,5	78,8	151,6	90,7
	MP2	aug-cc-pvtz	-645,49022744	57,9	90,7	162,7	103,8
	MP2	cc-pvqz	-645,56462360	49,1	83,9	156,6	96,5
	MP2	aug-cc-pvqz	-645,57549569	57,9	90,6	162,5	103,7
	CISD	cc-pvdz	-645,00338951	29,9	67,6	137,8	78,4
	CISD	aug-cc-pvdz	-645,04303392	55,7	84,5	154,0	98,1
	CCSD	cc-pvdz	-645,21221988	29,8	68,4	143,1	80,4
	CCSD	aug-cc-pvdz	-645,26590449	56,6	86,5	163,5	102,2
Metilbenzoato	HF	cc-pvdz	-457,37504207	40,0	90,5	114,4	81,6
	HF	aug-cc-pvdz	-457,39414029	60,7	99,9	126,8	95,8
	HF	cc-pvtz	-457,49844480	51,0	95,6	121,4	89,3
	HF	aug-cc-pvtz	-457,50275768	60,7	100,1	127,0	95,9
	HF	cc-pvqz	-457,52862206	56,7	98,0	124,5	93,0
	HF	aug-cc-pvqz	-457,52985063	60,7	100,1	126,9	95,9
	MP2	cc-pvdz	-458,77730302	39,8	92,6	120,1	84,2
	MP2	aug-cc-pvdz	-458,86056608	62,3	104,9	135,9	101,0
	MP2	cc-pvtz	-459,22709217	51,1	98,8	129,2	93,1
	MP2	aug-cc-pvtz	-459,26079131	62,1	105,0	136,2	101,1
	MP2	cc-pvqz	-459,37372397	57,1	101,7	132,9	97,2
	MP2	aug-cc-pvqz	-459,38881167	61,9	104,6	136,0	100,8
	CISD	cc-pvdz	-458,45898617	39,6	90,7	115,4	81,9
	CISD	aug-cc-pvdz	-458,51395704	60,4	100,5	127,9	96,2
	CCSD	cc-pvdz	-458,83024853	39,7	91,4	116,3	82,5
	CCSD	aug-cc-pvdz	-458,90766158	61,3	102,6	130,9	98,3

Tabela 11 – polarizabilidades (u.a.) obtidas a partir de cálculos *ab initio* utilizando diferentes níveis de cálculo para $-NO_2$ e $-NH_2$

	BASE	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	$\Delta\alpha$	
$-NO_2$	HF	cc-pvdz	5,4	21,0	26,8	17,7	19,2
	HF	cc-pvtz	7,8	22,6	29,8	20,1	19,4
	HF	cc-pvqz	9,4	23,5	32,0	21,6	19,8
	HF	aug-cc-pvdz	10,6	24,1	33,8	22,8	20,2
	HF	aug-cc-pvtz	10,9	24,4	33,8	23,0	20,0
	HF	aug-cc-pvqz	10,9	24,4	33,9	23,1	20,0
	MP2	cc-pvdz	5,6	21,0	29,3	18,6	20,8
	MP2	cc-pvtz	7,9	23,0	33,2	21,4	22,0
	MP2	cc-pvqz	9,7	24,3	36,0	23,3	22,9
	MP2	aug-cc-pvdz	11,3	25,6	39,1	25,3	24,1
	MP2	aug-cc-pvtz	11,7	25,8	39,0	25,5	23,7
	MP2	aug-cc-pvqz	11,7	25,7	39,2	25,5	23,8
	CISD	cc-pvdz	5,5	21,1	27,7	18,1	19,8
	CISD	aug-cc-pvdz	10,7	24,7	35,3	23,6	21,4
	CCSD	cc-pvdz	5,6	21,6	28,0	18,4	20,0
	CCSD	aug-cc-pvdz	11,1	25,9	37,2	24,7	22,6
$-NH_2$	HF	cc-pvdz	4,3	6,6	19,2	10,1	13,9
	HF	cc-pvtz	6,4	7,4	20,4	11,4	13,6
	HF	cc-pvqz	7,2	7,8	21,3	12,1	13,8
	HF	aug-cc-pvdz	8,1	8,1	22,4	12,9	14,3
	HF	aug-cc-pvtz	8,1	8,2	22,4	12,9	14,3
	HF	aug-cc-pvqz	8,1	8,2	22,5	12,9	14,4
	MP2	cc-pvdz	4,3	6,7	21,5	10,8	16,1
	MP2	cc-pvtz	6,6	7,5	22,9	12,3	15,9
	MP2	cc-pvqz	7,8	7,9	24,2	13,3	16,4
	MP2	aug-cc-pvdz	8,5	9,3	26,1	14,6	17,2
	MP2	aug-cc-pvtz	8,6	9,2	26,1	14,6	17,2
	MP2	aug-cc-pvqz	8,5	9,2	26,2	14,7	17,4
	CISD	cc-pvdz	4,3	6,6	19,9	10,3	14,6
	CISD	aug-cc-pvdz	8,2	8,4	23,5	13,4	15,2
	CCSD	cc-pvdz	4,3	6,6	20,8	10,6	15,5
	CCSD	aug-cc-pvdz	8,5	9,0	25,2	14,2	16,5

Tabela 12 – polarizabilidades (u.a.) obtidas a partir de cálculos *ab initio* utilizando diferentes níveis de cálculo para $-S$ e $-COOH$ e $-COO-$

	BASE	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	$\Delta\alpha$	
$-S$	HF	cc-pvdz	7,3	8,5	27,8	14,6	20,0
	HF	cc-pvtz	11,8	13,6	31,8	19,1	19,1
	HF	cc-pvqz	15,9	17,2	33,9	22,4	17,4
	HF	aug-cc-pvdz	20,0	20,2	35,3	25,2	15,2
	HF	aug-cc-pvtz	21,3	21,4	35,9	26,2	14,5
	HF	aug-cc-pvqz	21,6	21,7	36,1	26,4	14,4
	MP2	cc-pvdz	7,3	8,3	30,5	15,4	22,7
	MP2	cc-pvtz	11,7	13,3	36,8	20,6	24,3
	MP2	cc-pvqz	15,6	17,1	39,3	24,0	23,0
	MP2	aug-cc-pvdz	20,1	20,6	39,4	26,7	19,0
	MP2	aug-cc-pvtz	21,6	22,0	42,1	28,5	20,4
	MP2	aug-cc-pvqz	21,7	22,2	42,1	28,7	20,1
	CISD	cc-pvdz	7,3	8,4	28,9	14,9	21,1
	CISD	aug-cc-pvdz	19,9	20,0	36,6	25,5	16,7
	CCSD	cc-pvdz	7,3	8,4	30,0	15,2	22,2
	CCSD	aug-cc-pvdz	19,9	20,6	38,4	26,3	18,2
$-COOH$	HF	cc-pvdz	7,6	16,5	19,9	14,7	11,1
	HF	cc-pvtz	10,0	18,7	22,3	17,0	10,9
	HF	cc-pvqz	11,2	19,8	23,6	18,2	11,0
	HF	aug-cc-pvdz	11,9	20,6	24,2	18,9	10,9
	HF	aug-cc-pvtz	12,1	20,6	24,6	19,1	11,0
	HF	aug-cc-pvqz	12,2	20,6	24,4	19,1	10,9
	MP2	cc-pvdz	7,8	17,8	21,7	15,8	12,4
	MP2	cc-pvtz	10,5	20,4	24,3	18,4	12,3
	MP2	cc-pvqz	11,9	22,0	25,7	19,9	12,3
	MP2	aug-cc-pvdz	13,1	23,4	26,9	21,1	12,4
	MP2	aug-cc-pvtz	13,3	23,5	27,2	21,3	12,4
	MP2	aug-cc-pvqz	13,4	23,4	27,1	21,3	12,3
	CISD	cc-pvdz	7,6	17,0	20,5	15,0	11,5
	CISD	aug-cc-pvdz	12,2	21,6	24,8	19,5	11,3
	CCSD	cc-pvdz	7,8	17,7	21,3	15,6	12,2
	CCSD	aug-cc-pvdz	12,9	22,7	25,9	20,5	11,7
$-COO-$	HF	cc-pvdz	6,9	15,4	28,7	17,0	19,0
	HF	cc-pvtz	8,9	17,3	31,0	19,1	19,3
	HF	cc-pvqz	9,8	18,3	31,9	20,0	19,2
	HF	aug-cc-pvdz	10,3	18,9	32,3	20,5	19,3
	HF	aug-cc-pvtz	10,5	18,9	32,7	20,7	19,4
	HF	aug-cc-pvqz	10,5	18,9	32,5	20,6	19,2
	MP2	cc-pvdz	7,1	17,0	30,9	18,3	20,7
	MP2	cc-pvtz	9,3	19,4	33,7	20,8	21,2
	MP2	cc-pvqz	10,5	20,7	35,2	22,1	21,5
	MP2	aug-cc-pvdz	11,3	21,8	35,6	22,9	21,1
	MP2	aug-cc-pvtz	11,5	21,9	35,8	23,0	21,2
	MP2	aug-cc-pvqz	11,5	21,8	36,0	23,1	21,3
	CISD	cc-pvdz	6,9	16,0	29,2	17,4	19,4
	CISD	aug-cc-pvdz	10,5	19,9	32,9	21,1	19,5
	CCSD	cc-pvdz	7,0	16,9	29,9	17,9	19,9
	CCSD	aug-cc-pvdz	11,0	21,5	34,4	22,3	20,3

Tabela 13 – energias e polarizabilidades (u.a.) da ureia e acido succínico obtidas a partir de cálculos DFT/aug-cc-pVDZ utilizando diferentes funcionais

Ureia						Ac. Succínico				
FUNCIONAL	ENERGIA	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	ENERGIA	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}
SVWN	-224,14810508	27,6	43	44,0	38,2	-454,70170993	47,6	69,1	87,2	68,0
BP86	-225,31101067	27,7	43,5	44,2	38,5	-457,04405681	47,5	68,6	88,4	68,2
BLYP	-225,24424807	28,1	44,1	44,8	39,0	-456,92323138	48,0	69,6	88,4	68,7
BPW91	-225,28513380	27,4	43,1	43,9	38,1	-456,86141047	47,1	68,2	87,5	67,6
HCTH	-225,27415108	27,7	43,6	44,4	38,6	-456,95578636	47,3	67,7	87,7	67,6
OLYP	-225,24289112	27,9	44,1	44,6	38,8	-456,90898148	47,3	69,1	87,7	68,0
BB95	-225,25686313	27,7	43,9	44,6	38,7	-456,95141451	47,6	69,4	88,5	68,5
VSXC	-225,38184764	27,4	42,8	43,8	38,0	-457,19469755	47,4	68,7	86,0	67,4
t-HCTH	-225,24288150	27,6	43,2	44,0	38,3	-456,90076817	47,2	68,7	86,6	67,5
B3P86	-225,87900830	26,2	40,4	41,6	36,1	-458,14147555	45,7	66,2	81,2	64,4
B3PW91	-225,22055371	26,3	40,6	41,7	36,2	-456,86141047	45,7	66,3	81,4	64,5
B3LYP	-225,30654810	26,7	41,1	42,3	36,7	-457,03618493	45,8	67,1	81,6	64,8
O3LYP	-225,23547152	27,0	42,1	42,9	37,4	-456,89071628	46,4	67,5	84,0	66,0
X3LYP	-225,21459221	26,7	41,1	42,2	36,7	-456,85804646	45,8	66,8	81,6	64,7
BMK	-225,18636981	24,9	38,5	39,8	34,4	-456,80601111	44,2	63,7	75,5	61,1
M06-2X	-225,21439330	26,0	39,0	40,5	35,1	-456,86789706	45,2	65,2	76,9	62,4
TPSSh	-225,30586621	26,9	41,8	42,7	37,2	-457,04439018	46,3	67,3	83,6	65,8
tHCTHhyb	-225,25915700	26,8	41,3	42,4	36,8	-456,93828504	46,4	67,1	83,0	65,5
M06	-225,17374068	25,6	39,9	41,0	35,5	-456,78748506	45,1	65,6	78,7	63,2
M06-HF	-225,22898086	27,2	39,0	40,8	35,7	-456,89581648	46,5	65,2	77,4	63,0
M05	-225,17688327	26,2	40,7	41,9	36,2	-456,79822213	45,4	66,4	81,3	64,4
M05-2X	-225,27617447	25,5	38,4	39,8	34,6	-456,98658714	44,7	64,1	76,8	61,9
CAM-B3LYP	-225,21275412	26,2	39,8	41,3	35,8	-456,85727314	45,9	66,0	79,3	63,7
LC-BLYP	-224,78276907	25,5	38,3	40,2	34,7	-456,00596215	45,2	65,0	75,9	62,0
wB97	-225,27031633	26,0	39,0	40,8	35,3	-456,97280538	45,8	65,8	77,5	63,0
LC-OLYP	-224,73694221	25,4	38,3	40,1	34,6	-455,91087808	45,0	64,8	75,8	61,8
LC-t-HCTH	-224,96802562	25,6	38,4	40,3	34,8	-456,35930369	45,9	65,3	75,2	62,1
LC-HCTH	-225,01368218	25,6	38,3	40,5	34,8	-456,43853890	45,5	65,2	75,9	62,2
LC-BB95	-224,79527951	25,2	38,4	40,1	34,6	-456,03369064	44,6	64,5	75,1	61,4
LC-BP86	-224,85098228	25,3	38,3	39,9	34,5	-456,12921280	44,6	64,2	74,7	61,2

Tabela 14 – energias e polarizabilidades (u.a.) da p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato obtidas a partir de cálculos DFT/aug-cc-pVDZ utilizando diferentes funcionais

	p-Nitroanilina					4-Mercaptopiridina					Metilbenzoato				
FUNCIONAL	ENERGIA	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	ENERGIA	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	ENERGIA	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}
SVWN	-489,56477231	55,4	103,5	171,1	110,0	-644,06628540	56,6	92,2	152,5	100,4	-457,65923863	62,6	107,5	146,3	105,5
BP86	-492,20461303	55,7	103,6	170,5	109,9	-646,54716468	57,0	92,2	153,0	100,8	-460,16789372	62,9	107,4	146,5	105,6
BLYP	-492,04989795	56,0	104,4	171,8	110,7	-646,40252733	57,6	93,8	154,7	102,1	-460,00637951	63,1	108,0	146,8	106,0
BPW91	-492,15175801	55,2	102,8	169,5	109,2	-646,49152635	56,4	91,4	152,5	100,1	-460,11745343	62,1	106,6	145,4	104,7
HCTH	-492,11579810	54,6	103,0	170,2	109,2	-646,53017459	55,8	92,2	152,6	100,2	-460,10901221	61,5	106,9	145,0	104,5
OLYP	-492,05826722	55,0	103,1	170,3	109,5	-646,44113838	56,2	92,5	153,3	100,7	-460,02519328	61,7	106,8	145,3	104,6
BB95	-492,09455322	55,3	103,7	171,0	110,0	-646,47694895	56,6	92,7	153,2	100,8	-460,04477789	62,3	107,6	146,8	105,6
VSXC	-492,39298081	55,4	102,9	168,1	108,8	-646,77233351	56,5	92,0	150,9	99,8	-460,37462496	62,3	106,3	143,8	104,1
t-HCTH	-492,04066716	55,6	103,4	170,4	109,8	-646,49331149	57,0	92,1	153,2	100,8	-460,03774285	62,5	106,9	145,3	104,9
B3P86	-493,47494585	54,2	100,9	161,3	105,5	-647,57925669	55,6	88,5	151,1	98,4	-461,46455085	61,2	104,3	139,8	101,8
B3PW91	-491,99791211	54,3	100,9	161,4	105,5	-646,37494114	55,8	88,8	151,3	98,6	-459,99619258	61,2	104,4	139,5	101,7
B3LYP	-492,18440029	54,8	102,0	162,7	106,5	-646,52097785	56,5	89,9	153,1	99,8	-460,17435359	61,8	105,3	140,5	102,5
O3LYP	-492,03472182	54,4	101,9	165,3	107,2	-646,41979146	55,9	90,5	152,1	99,5	-460,02133968	61,2	105,3	141,5	102,6
X3LYP	-491,97861818	54,9	102,1	162,3	106,4	-646,35716746	56,7	89,9	153,4	100,0	-459,97111960	61,9	105,4	140,2	102,5
BMK	-491,88919571	53,0	99,7	154,1	102,3	-646,22677453	54,6	86,3	149,6	96,8	-459,88709038	60,3	102,8	135,1	99,4
M06-2X	-491,99573896	53,8	100,4	152,8	102,4	-646,38311057	55,6	87,2	152,9	98,6	-459,99606957	60,7	103,3	134,9	99,6
TPSSH	-492,21295319	54,7	101,9	164,8	107,1	-646,54054480	56,1	90,4	153,0	99,8	-460,20337390	61,6	105,2	141,7	102,8
tHCTH _{hyb}	-492,08476863	55,2	102,0	164,1	107,1	-646,42616512	56,6	90,2	152,0	99,6	-460,08495971	62,1	105,5	141,6	103,1
M06	-491,86185315	55,6	101,5	159,9	105,6	-646,29497527	57,0	89,1	152,0	99,4	-459,85369764	62,9	104,7	138,9	102,2
M06-HF	-492,04359305	55,8	101,2	148,2	101,7	-646,42462135	58,7	87,0	160,8	102,2	-460,06086949	61,4	102,2	131,4	98,3
M05	-491,87196954	54,7	101,2	162,0	105,9	-646,32206402	56,1	89,8	153,1	99,7	-459,85670769	61,5	104,3	138,1	101,3
M05-2X	-492,13229372	53,5	99,0	152,5	101,7	-646,46947588	55,5	86,1	151,4	97,7	-460,13026781	60,2	101,8	133,7	98,6
CAM-B3LYP	-491,95501641	54,4	101,0	155,3	103,6	-646,37124221	56,0	87,5	153,4	99,0	-459,94534139	61,4	104,2	136,1	100,6
LC-BLYP	-490,92077654	53,4	99,8	148,3	100,5	-645,50426080	54,8	84,8	153,4	97,7	-458,92591548	60,3	102,3	131,2	97,9
wB97	-492,10394087	54,6	100,7	149,4	101,6	-646,44357071	55,5	85,4	152,6	97,8	-460,09218250	61,5	103,3	131,3	98,7
LC-OLYP	-490,82034397	53,3	99,4	148,1	100,3	-645,45313195	54,6	84,6	152,6	97,2	-458,83173356	60,1	102,0	131,0	97,7
LC-t-HCTH	-491,32627096	54,4	101,4	149,0	101,6	-645,89671316	56,2	85,8	155,0	99,0	-459,36677553	62,0	104,2	133,1	99,8
LC-HCTH	-491,43215708	53,4	100,5	148,6	100,8	-645,96057676	55,1	85,5	153,9	98,2	-459,47573054	60,5	103,1	131,2	98,3
LC-BB95	-490,96495850	53,0	99,6	147,5	100,1	-645,57839236	54,1	84,5	152,4	97,0	-458,96381779	59,8	102,0	131,0	97,6
LC-BP86	-491,07819510	53,4	99,5	147,4	100,1	-645,65103761	54,5	84,4	152,0	97,0	-459,09020728	60,3	101,9	130,9	97,7

Tabela 15 – polarizabilidades atômicas (u.a.) calculadas com M06-HF/aug-cc-pVDZ para ureia e ácido succínico

	ÁTOMO	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	$\Delta\alpha$
Ureia	C1	1,5	4,3	4,6	3,5	2,9
	O2	6,1	6,5	13,7	8,7	7,4
	N3	6,5	8,8	13,9	9,7	6,6
	H4	0,4	0,4	2,1	0,9	1,7
	H5	0,4	0,4	2,3	1,1	1,9
	N6	6,5	8,8	13,9	9,7	6,6
	H7	0,4	0,4	2,1	0,9	1,7
	H8	0,4	0,4	2,3	1,1	1,9
Ácido Succínico	O1	5,6	5,8	11,4	7,6	5,7
	O2	5,2	5,4	12,0	7,5	6,8
	C3	2,2	3,9	8,0	4,7	5,1
	C4	4,3	5,4	9,8	6,5	5,1
	H5	0,2	0,3	2,0	0,9	1,8
	H6	1,1	1,4	4,0	2,2	2,8
	H7	1,1	1,3	3,8	2,1	2,6
	C8	4,4	5,5	9,9	6,6	5,1
	C9	1,9	4,2	8,2	4,7	5,5
	O10	5,7	5,8	11,4	7,6	5,7
	O11	5,2	5,3	11,9	7,5	6,7
	H12	0,2	0,3	2,0	0,9	1,8
	H13	1,1	1,4	4,0	2,2	2,8
	H14	1,1	1,3	3,8	2,1	2,6

Tabela 16 – polarizabilidades atômicas (u.a.) calculadas com M06-HF/aug-cc-pVDZ para p-nitroanilina, 4-mercaptopiridina e metilbenzoato

	ÁTOMO	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	$\Delta\alpha$
p-Nitroanilina	C1	4,8	10,2	14,1	9,7	8,1
	N2	2,4	8,0	19,5	9,9	15,1
	C3	5,0	6,9	14,0	8,6	8,2
	H4	0,8	1,0	3,7	1,9	2,8
	C5	4,9	6,7	14,0	8,5	8,3
	H6	0,8	1,0	3,7	1,8	2,8
	C7	6,2	7,9	15,1	9,7	8,2
	H8	1,0	1,2	5,0	2,4	3,9
	C9	3,3	9,4	12,1	8,3	7,8
	C10	6,1	7,8	15,0	9,6	8,2
	H11	1,0	1,2	5,0	2,4	3,9
	N12	5,6	8,5	21,9	12,0	15,0
	H13	0,3	0,4	2,6	1,1	2,2
	H14	0,3	0,4	2,6	1,1	2,2
	O15	4,2	4,7	13,1	7,3	8,6
	O16	4,2	4,6	13,0	7,3	8,6
4-Mercaptopiridina	S1	21,2	21,9	38,7	27,3	17,2
	N2	5,7	13,9	14,0	11,2	8,3
	H3	0,4	0,4	2,9	1,3	2,5
	C4	4,9	6,9	13,0	8,3	7,3
	H5	0,9	1,1	5,0	2,4	4,0
	C6	4,9	6,9	13,1	8,3	7,4
	H7	0,9	1,1	5,0	2,4	4,0
	C8	5,6	6,0	18,0	9,9	12,2
	H9	0,7	1,1	4,1	1,9	3,2
	C10	5,5	5,9	18,0	9,8	12,3
	H11	0,7	1,1	4,1	1,9	3,2
	C12	5,4	8,8	38,7	17,6	31,8
Metilbenzoato	C1	4,7	10,1	15,1	10,0	9,0
	C2	5,2	7,4	12,6	8,4	6,6
	H3	1,0	1,0	4,0	2,0	3,0
	C4	5,7	8,3	11,9	8,6	5,4
	H5	1,1	1,3	5,3	2,6	4,1
	C6	5,8	9,9	10,1	8,6	4,2
	H7	1,1	1,2	5,5	2,6	4,3
	C8	5,9	8,8	11,7	8,8	5,1
	H9	1,1	1,2	5,3	2,5	4,1
	C10	5,1	7,1	12,7	8,3	6,8
	H11	1,0	1,1	4,0	2,0	3,0
	C12	2,1	4,0	11,8	5,9	8,9
	C13	3,9	4,6	6,2	4,9	2,0
	H14	1,3	1,3	4,7	2,4	3,4
	H15	1,1	1,4	4,2	2,2	2,9
	H16	1,1	1,4	4,1	2,2	2,9
	O17	5,1	5,5	12,4	7,6	7,1
	O18	3,8	5,0	17,0	8,6	12,6

Tabela 17 – polarizabilidades moleculares (u.a.) da ureia, ácido succínico, p-nitroanilina, metilbenzoato e 4-mercaptopiridina obtidas a partir do cálculo eletrostático considerando os átomos da molécula central e: 1 - os átomos das vizinhanças (ADIM); 2 - a molécula inteira da vizinhança com o momento de dipolo total posicionado no centro de massas das respectivas moléculas (MDIM)

		ADIM					MDIM				
TAMANHO		α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	$\Delta\alpha$	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	$\Delta\alpha$
Ureia	1	27,2	39,0	40,8	35,7	12,8	-	-	-	-	-
	3	24,2	34,8	52,3	37,1	24,6	24,7	34,6	51,9	37,1	23,8
	5	21,3	37,2	52,6	37,0	27,1	20,7	36,2	53,8	36,9	28,8
	9	21,5	40,1	48,1	36,6	23,6	20,0	40,4	49,0	36,5	25,8
Ac. Suc.	1	46,5	65,2	77,4	63,0	26,9	-	-	-	-	-
	3	42,9	57,8	96,0	65,6	47,4	44,2	61,3	88,2	64,6	38,4
	5	37,3	65,9	91,7	65,0	47,2	38,0	70,1	84,0	64,0	40,9
	7	34,2	71,2	91,3	65,6	50,1	34,7	74,6	85,8	65,0	46,5
	9	35,9	73,8	85,2	65,0	44,7	37,6	75,1	80,7	64,4	40,6
	11	40,0	66,3	83,0	63,1	37,6	40,2	68,0	80,7	62,9	35,9
p-Nitro.	1	55,8	101,2	148,2	101,7	80,0	-	-	-	-	-
	3	57,1	89,1	173,2	106,5	103,9	56,3	92,2	171,2	106,6	101,8
	5	54,0	94,9	185,0	111,3	116,1	55,1	94,2	181,6	110,3	112,2
	7	48,7	110,9	167,4	109,0	102,8	50,3	114,0	162,4	108,9	97,4
4-Mercapto.	1	58,7	87,0	160,8	102,2	91,3	-	-	-	-	-
	3	54,4	80,1	185,0	106,5	119,8	54,8	81,2	186,4	107,5	120,6
	5	49,4	99,1	184,1	110,9	118,0	51,8	94,5	186,9	111,0	119,6
	7	43,0	121,6	167,4	110,7	109,0	46,4	118,3	173,9	112,8	110,7
	9	49,8	108,7	152,5	103,7	89,3	52,0	102,3	165,0	106,4	98,1
	11	55,2	93,6	141,3	96,7	74,7	55,5	84,7	155,8	98,7	89,4
Metil.	1	61,4	102,2	131,4	98,3	60,9	-	-	-	-	-
	3	56,6	98,6	152,7	102,6	83,4	58,3	99,6	148,0	102,0	77,8
	5	54,0	99,1	162,4	105,2	94,3	56,5	98,9	156,2	103,9	86,7
	7	48,5	119,4	145,4	104,4	86,9	51,5	122,1	136,7	103,4	78,9
	9	58,8	106,1	124,8	96,9	58,9	63,6	105,0	109,2	92,6	43,7

Tabela 18 – polarizabilidades dos grupos funcionais (u.a.) do ácido succínico, p-nitroanilina, metilbenzoato e 4-mercaptopiridina obtidas a partir do cálculo eletrostático considerando os átomos da molécula central e: 1 - os átomos das vizinhanças (ADIM); 2 - a molécula inteira da vizinhança com o momento de dipolo total posicionado no centro de massas das respectivas moléculas (MDIM)

		ADIM					MDIM				
TAMANHO		α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	$\Delta\alpha$	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	$\Delta\alpha$
-NO ₂	1	11,7	25,9	36,0	24,5	21,1	-	-	-	-	-
	3	12,3	20,7	44,3	25,7	28,7	11,7	23,2	42,9	25,9	27,3
	5	11,1	24,1	46,1	27,1	30,6	11,0	24,0	45,0	26,8	29,7
	7	9,8	27,7	42,7	26,7	28,5	10,0	29,0	40,0	26,4	26,3
-NH ₂	1	8,4	9,4	24,8	14,2	15,9	-	-	-	-	-
	3	6,6	9,5	31,2	15,8	23,3	6,5	9,5	31,4	15,8	23,5
	5	6,1	11,4	30,7	16,1	22,4	6,5	10,3	31,7	16,2	23,5
	7	5,9	12,4	28,3	15,5	20,0	6,7	10,9	29,2	15,6	20,7
-S-	1	21,2	21,9	38,7	27,3	17,2	-	-	-	-	-
	3	18,0	20,4	46,2	28,2	27,1	18,2	20,1	46,8	28,3	27,7
	5	16,7	27,6	44,1	29,5	23,9	17,8	24,8	45,5	29,4	24,9
	7	14,3	32,9	39,2	28,8	22,4	15,7	30,9	39,8	28,8	21,1
	9	14,6	30,3	39,4	28,1	21,7	15,4	30,8	39,7	28,6	21,3
	11	17,1	28,0	36,6	27,2	16,9	17,2	28,7	39,0	28,3	18,9
-COOH	1	13,5	22,3	26,2	20,7	11,3	-	-	-	-	-
	3	12,2	18,7	34,3	21,8	19,7	12,7	20,6	30,5	21,3	15,4
	5	10,6	21,2	33,6	21,8	19,9	10,6	24,0	29,4	21,3	16,8
	7	9,6	23,3	33,1	22,0	20,4	9,5	25,4	30,3	21,7	18,8
	9	10,1	23,5	31,2	21,6	18,5	10,5	26,0	27,5	21,3	16,3
	11	11,6	21,4	29,7	20,9	15,7	11,5	22,8	27,1	20,5	14,0
-COO-	1	11,3	20,9	34,3	22,2	20,0	-	-	-	-	-
	3	10,4	20,5	40,4	23,7	26,4	10,8	20,9	37,5	23,1	23,4
	5	10,1	20,2	43,2	24,5	29,4	10,5	20,4	39,9	23,6	25,9
	7	9,2	24,2	38,8	24,0	25,6	9,7	23,8	35,6	23,0	22,5
	9	11,1	20,3	32,3	21,2	18,4	12,3	13,4	26,0	17,2	13,2

B - ADIM

B.1 - DADOS PARA UTILIZAÇÃO DE ADIM

Tabela 19 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) da ureia isolada, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons

ÁTOMO	x	y	z	μ_x	μ_y	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yz}
C	0,000	5,270	2,905	0,00	0,00	-0,49	2,9	2,9	4,6	1,4	0,0	0,0
O	0,000	5,270	5,282	0,00	0,00	-1,59	6,3	6,3	13,7	-0,2	0,0	0,0
N	1,527	6,798	1,579	0,06	0,06	0,06	10,4	10,4	8,4	1,6	-2,3	-2,3
H	2,688	7,958	2,573	0,03	0,03	0,04	1,1	1,1	0,6	0,7	0,4	0,4
H	1,489	6,760	-0,338	0,00	0,00	-0,03	0,5	0,5	2,3	0,0	-0,2	-0,2
N	-1,527	3,743	1,579	-0,06	-0,06	0,06	10,4	10,4	8,4	1,6	2,3	2,3
H	-2,688	2,583	2,573	-0,03	-0,03	0,04	1,1	1,1	0,6	0,7	-0,4	-0,4
H	-1,489	3,781	-0,338	0,00	0,00	-0,03	0,5	0,5	2,3	0,0	0,2	0,2

Tabela 20 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) do ácido succínico isolado, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons

ÁTOMO	x	y	z	μ_x	μ_y	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yz}
O	7,829	7,089	1,205	0,02	1,15	0,82	5,7	8,9	8,2	-0,5	-0,3	2,8
O	9,586	10,734	2,349	-0,02	-0,69	-0,46	9,4	7,4	5,7	3,0	-1,4	-0,9
C	7,869	8,963	2,539	0,06	0,28	0,15	5,3	3,7	5,2	-0,1	-2,6	1,0
C	5,951	9,505	4,548	-0,11	0,05	0,13	7,5	5,8	6,1	1,4	-2,4	-0,6
H	10,866	10,219	0,974	0,06	-0,02	-0,06	1,3	0,2	1,1	-0,1	-0,9	0,0
H	4,788	11,120	3,954	0,04	-0,07	0,03	2,0	3,2	1,4	-1,1	0,2	-0,7
H	6,937	10,045	6,294	-0,05	-0,03	-0,06	1,9	1,4	2,9	0,5	1,0	0,7
C	4,241	7,277	5,096	0,12	-0,05	-0,13	7,6	5,9	6,3	1,3	-2,4	-0,6
C	2,322	7,819	7,105	-0,05	-0,28	-0,15	5,4	3,7	5,2	0,3	-2,8	1,0
O	2,363	9,693	8,439	-0,02	-1,15	-0,82	5,7	8,9	8,2	-0,5	-0,3	2,8
O	0,606	6,048	7,295	0,02	0,69	0,46	9,3	7,4	5,7	2,9	-1,4	-0,9
H	-0,674	6,563	8,670	-0,06	0,02	0,06	1,3	0,2	1,1	-0,1	-0,9	0,0
H	5,404	5,662	5,690	-0,04	0,07	-0,03	2,0	3,2	1,4	-1,1	0,2	-0,7
H	3,255	6,737	3,350	0,05	0,03	0,06	1,9	1,4	2,9	0,5	1,0	0,7

Tabela 21 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) da p-nitroanilina isolada, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons

ÁTOMO	x	y	z	μ_x	μ_y	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yz}
C	10,702	1,314	13,061	-0,19	-0,16	0,28	9,0	10,0	10,0	-0,5	-3,7	-2,8
N	12,061	2,507	11,042	-0,47	-0,43	0,71	8,5	9,4	12,0	1,2	-6,7	-5,2
C	11,419	-1,092	13,867	0,01	-0,21	0,12	6,6	10,0	9,3	0,7	-2,0	-3,8
H	12,988	-2,068	12,968	-0,03	0,04	0,00	2,5	1,8	1,3	-1,2	-0,7	0,6
C	8,704	2,567	14,186	-0,18	0,06	0,13	9,3	6,4	9,8	0,1	-4,3	-1,1
H	8,154	4,433	13,527	0,03	-0,03	0,00	1,3	3,2	1,1	-0,9	0,3	-0,6
C	7,418	1,450	16,132	0,03	-0,17	0,08	7,8	10,8	10,6	0,8	-2,1	-3,8
H	5,848	2,437	17,014	0,08	-0,04	-0,05	3,4	2,0	1,8	-1,4	-1,2	0,9
C	8,111	-0,969	17,002	-0,19	-0,17	0,30	7,6	8,9	8,3	-1,1	-3,5	-2,5
C	10,125	-2,204	15,803	-0,16	0,07	0,11	10,3	7,7	10,9	0,3	-4,2	-1,2
H	10,665	-4,085	16,427	-0,02	0,09	-0,04	1,4	4,4	1,4	-0,9	0,4	-1,0
N	6,844	-2,047	18,942	-0,02	-0,01	0,02	10,8	9,1	16,2	4,2	-4,9	-4,5
H	7,348	-3,806	19,565	0,01	-0,03	0,01	0,4	2,1	0,9	-0,1	0,1	-0,9
H	5,382	-1,104	19,785	-0,03	0,02	0,02	1,7	0,5	1,1	-0,4	-1,0	0,4
O	11,442	4,655	10,391	0,29	-0,88	0,23	4,5	11,4	6,1	-0,6	0,6	-3,3
O	13,796	1,376	10,003	-0,70	0,50	0,39	9,5	5,0	7,3	-1,9	-3,7	1,6

Tabela 22 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) da 4-mercaptopiridina isolada, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons

ÁTOMO	x	y	z	μ_x	μ_y	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yz}
S	10,089	1,901	11,932	0,01	-0,71	0,84	21,7	28,6	31,4	0,1	0,2	-8,6
N	10,121	-3,618	18,442	0,00	0,02	-0,02	7,3	13,0	13,2	-2,5	-2,1	-0,8
H	10,128	-4,869	19,916	0,00	-0,03	0,04	0,4	1,5	1,9	0,0	0,0	-1,3
C	11,092	-4,310	16,180	-0,10	-0,08	0,41	5,3	9,4	10,1	-0,6	-0,4	-3,3
H	11,857	-6,198	15,951	-0,02	0,06	-0,02	1,6	4,6	1,0	-1,2	0,1	-0,1
C	9,143	-1,273	18,763	0,10	-0,38	0,15	5,3	9,0	10,6	-0,5	-0,5	-3,2
H	8,372	-0,739	20,586	0,02	0,00	-0,06	1,6	1,0	4,5	-0,1	-1,2	0,5
C	11,126	-2,681	14,181	0,09	-0,33	0,11	6,0	14,4	9,2	-1,7	0,9	-5,3
H	11,941	-3,282	12,398	-0,03	0,04	0,05	1,6	1,5	2,7	-0,6	-1,0	1,3
C	9,114	0,418	16,828	-0,08	-0,06	0,34	5,8	7,6	16,0	0,6	-1,7	-4,3
H	8,319	2,282	17,138	0,03	-0,06	-0,03	1,6	3,1	1,1	-1,1	-0,4	1,0
C	10,102	-0,198	14,409	0,01	-0,66	0,78	6,2	20,9	25,9	-1,1	-0,7	-15,1

Tabela 23 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) do metilbenzoato isolado, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons

ÁTOMO	x	y	z	μ_x	μ_y	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yz}
C	14,750	3,686	13,733	-0,03	-0,09	-0,30	5,1	10,0	14,7	1,5	0,0	1,3
C	15,323	5,482	11,930	0,01	0,02	-0,10	5,4	7,3	12,4	0,7	-0,4	-0,8
H	15,890	7,379	12,480	-0,02	-0,06	0,01	1,3	3,7	1,1	0,8	0,1	0,4
C	15,162	4,835	9,487	-0,02	-0,06	0,04	6,0	9,0	10,9	1,0	0,4	1,6
H	15,630	6,219	8,043	-0,02	-0,07	0,08	1,4	2,8	3,4	0,5	-0,7	-2,0
C	14,414	2,457	8,779	0,01	0,02	0,04	6,2	9,7	9,9	1,2	-0,1	0,0
H	14,285	1,971	6,788	0,01	0,02	0,10	1,2	1,4	5,2	0,0	0,3	1,0
C	13,828	0,674	10,607	0,02	0,06	0,00	6,2	8,5	11,7	0,9	-0,1	-0,1
H	13,194	-1,202	10,061	0,03	0,09	0,03	1,6	4,6	1,5	1,1	0,4	1,2
C	14,057	1,300	13,083	-0,02	-0,06	-0,06	5,4	9,3	10,2	1,1	0,8	2,7
H	13,687	-0,100	14,539	0,01	0,05	-0,03	1,2	2,8	2,1	0,4	-0,4	-1,4
C	14,772	4,339	16,457	0,06	0,14	-0,23	2,3	4,4	11,2	0,6	0,1	2,0
C	15,427	7,641	19,494	0,00	0,00	0,02	4,5	4,8	5,4	-0,1	0,3	1,0
H	16,056	9,595	19,584	-0,03	-0,11	-0,01	1,6	4,3	1,4	0,9	0,2	0,7
H	16,653	6,475	20,659	-0,07	0,04	-0,08	2,3	1,5	2,9	-0,6	1,3	-0,5
H	13,499	7,511	20,191	0,10	-0,01	-0,05	3,3	1,3	2,1	-0,4	-1,2	0,3
O	14,202	2,979	18,238	0,35	0,85	-1,04	5,7	6,9	10,2	0,7	-1,3	-3,1
O	15,522	6,778	16,937	-0,25	-0,36	0,88	4,3	10,6	10,8	1,6	1,0	5,9

Tabela 24 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) do butano isolado, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons

ÁTOMO	x	y	z	μ_x	μ_y	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yz}
C	-0,556	2,462	6,342	0,04	-0,04	0,03	6,8	6,9	5,7	-1,9	1,1	-1,2
H	-1,951	3,372	7,550	0,11	-0,08	-0,08	3,5	2,5	2,2	-1,6	-1,2	0,9
H	-1,516	1,412	4,855	0,08	0,07	0,13	2,6	1,9	3,4	0,6	1,5	0,9
H	0,657	3,893	5,496	-0,08	-0,12	0,08	2,1	3,6	2,2	1,1	-0,6	-1,3
C	1,036	0,663	7,907	0,03	-0,01	-0,06	7,4	7,0	5,8	-2,9	0,1	-0,5
H	1,950	1,724	9,415	-0,07	-0,08	-0,14	1,9	2,3	3,7	0,5	1,0	1,4
H	-0,200	-0,731	8,781	0,10	0,11	-0,09	2,8	2,7	2,3	1,2	-1,1	-1,1
C	2,986	-0,663	6,435	-0,03	0,01	0,06	7,6	6,8	5,7	-2,9	0,0	-0,4
C	4,577	-2,462	8,000	-0,04	0,04	-0,03	6,7	6,9	5,7	-1,9	1,2	-1,2
H	5,973	-3,372	6,792	-0,11	0,08	0,08	3,5	2,5	2,2	-1,6	-1,2	0,9
H	5,538	-1,412	9,487	-0,08	-0,07	-0,13	2,6	1,9	3,4	0,6	1,5	0,9
H	3,365	-3,893	8,846	0,08	0,12	-0,08	2,1	3,6	2,2	1,1	-0,6	-1,3
H	2,072	-1,724	4,927	0,07	0,08	0,14	1,9	2,3	3,7	0,5	1,0	1,4
H	4,222	0,731	5,561	-0,10	-0,11	0,09	2,8	2,7	2,3	1,2	-1,1	-1,1

Tabela 25 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) do benzeno isolado, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons

ÁTOMO	x	y	z	μ_x	μ_y	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yz}
C	-0,739	2,477	0,123	0,01	-0,08	0,02	8,3	8,7	8,7	-0,1	2,4	0,8
H	-1,212	4,452	0,460	0,04	-0,11	0,00	1,5	5,0	1,2	-1,1	-0,2	0,4
C	1,157	1,606	1,735	-0,01	-0,04	-0,06	8,3	10,0	8,1	-1,3	1,7	0,1
H	2,091	2,946	2,987	-0,05	-0,06	-0,07	2,0	2,8	2,8	1,2	1,1	1,6
C	-1,849	0,906	-1,561	0,06	-0,02	0,05	7,3	10,3	7,8	-0,2	1,4	1,3
H	-3,338	1,517	-2,844	0,08	-0,04	0,07	3,4	1,6	2,8	-1,0	1,8	-0,9
C	0,739	-2,477	-0,123	-0,01	0,08	-0,02	8,4	8,7	8,7	-0,1	2,4	0,8
H	1,212	-4,452	-0,460	-0,04	0,11	0,00	1,5	5,0	1,2	-1,1	-0,2	0,4
C	-1,157	-1,606	-1,735	0,01	0,04	0,06	8,3	10,0	8,0	-1,3	1,6	0,1
H	-2,091	-2,946	-2,987	0,05	0,06	0,07	2,0	2,8	2,8	1,2	1,1	1,6
C	1,849	-0,906	1,561	-0,06	0,02	-0,05	7,3	10,3	7,8	-0,2	1,4	1,3
H	3,338	-1,517	2,844	-0,08	0,04	-0,07	3,4	1,6	2,8	-1,0	1,8	-0,9

Tabela 26 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) da piridazina isolada, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons

ÁTOMO	x	y	z	μ_x	μ_y	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yz}
N	-0,441	17,764	7,057	0,35	0,36	-0,84	7,3	12,3	9,8	2,5	-0,9	0,0
N	-0,982	15,481	5,629	0,36	0,56	-0,69	6,7	9,9	12,5	1,3	-1,1	0,6
C	-0,389	15,757	3,211	0,03	0,07	-0,01	5,1	6,9	6,6	1,4	-0,8	-0,7
H	-0,886	14,172	1,996	0,02	0,07	0,06	1,4	3,5	2,4	0,6	0,6	1,8
C	0,739	17,711	2,038	0,00	0,02	0,04	6,3	9,0	8,1	1,2	-0,3	0,6
H	1,195	17,655	0,032	-0,02	0,01	0,07	1,3	1,1	4,5	-0,1	-0,7	0,2
C	1,278	19,751	3,482	-0,01	-0,05	-0,02	6,2	8,5	9,0	1,0	-0,4	1,0
H	2,238	21,375	2,660	-0,04	-0,07	0,03	2,0	3,6	1,7	1,4	-0,6	-1,2
C	0,599	19,762	6,015	-0,01	-0,03	-0,03	5,0	6,3	8,0	0,7	-0,9	0,1
H	0,933	21,444	7,152	-0,01	-0,06	-0,03	1,3	3,5	2,2	0,5	0,4	1,7

Tabela 27 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) do m-nitrofenol isolado, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons

ÁTOMO	x	y	z	μ_x	μ_y	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yz}
C	13,218	1,961	13,674	0,07	0,05	-0,29	8,7	6,5	10,6	2,9	0,2	0,3
C	11,833	0,950	11,692	-0,08	-0,07	-0,16	6,6	5,9	13,2	0,9	0,5	0,6
C	12,660	1,424	9,238	-0,11	-0,09	-0,18	7,8	5,7	9,8	2,6	-1,7	-0,9
C	14,815	2,908	8,833	-0,04	-0,03	0,03	9,3	7,6	9,6	2,2	0,6	0,5
C	16,147	3,896	10,880	-0,02	-0,01	-0,06	7,7	6,7	11,7	1,4	0,0	0,2
C	15,368	3,426	13,346	0,11	0,07	-0,07	8,8	7,0	9,9	2,2	-1,8	-1,1
N	12,334	1,468	16,242	0,26	0,14	-0,77	6,9	4,5	15,1	3,1	-2,4	-1,1
O	13,540	2,368	18,016	-0,50	-0,37	-0,67	5,6	5,2	10,1	0,8	2,6	2,1
O	10,457	0,139	16,537	0,74	0,52	-0,07	9,0	6,7	5,0	3,1	-1,8	-1,3
O	11,303	0,420	7,319	0,63	0,52	0,00	6,6	6,0	10,9	1,1	3,6	2,6
H	10,154	-0,176	12,077	0,02	0,01	0,02	2,6	1,7	0,8	1,2	-0,1	-0,1
H	15,458	3,294	6,917	-0,02	-0,01	0,09	1,5	1,3	4,6	0,2	-1,2	-0,7
H	17,819	5,051	10,557	-0,07	-0,05	0,02	3,7	2,4	1,2	1,7	-0,6	-0,4
H	16,446	4,196	14,922	-0,03	-0,02	-0,02	2,0	1,5	2,3	0,7	1,2	0,9
H	11,959	1,055	5,680	0,02	0,02	-0,06	0,3	0,3	1,7	0,0	-0,2	-0,3

Tabela 28 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) do p-nitrofenol isolado, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons

ÁTOMO	x	y	z	μ_x	μ_y	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yz}
N	0,481	4,298	10,038	0,46	-0,40	0,63	9,7	7,7	9,9	-0,8	5,2	-5,1
O	6,088	-0,236	17,582	0,17	0,67	-0,44	8,0	6,3	10,2	-2,4	4,1	-2,7
O	1,318	6,173	8,948	-0,38	-0,76	0,41	4,6	9,6	7,1	1,1	-1,0	-3,5
O	-1,582	3,420	9,533	0,82	0,39	0,17	10,8	4,8	5,3	1,7	2,4	0,8
C	2,015	3,129	11,978	0,19	-0,16	0,24	9,6	8,4	8,2	0,9	2,2	-2,6
C	4,350	4,100	12,554	0,15	0,04	0,06	10,0	6,2	8,1	0,0	3,2	-1,2
H	5,082	5,723	11,523	-0,03	-0,03	0,00	1,5	2,6	1,4	1,0	-0,6	-0,9
C	5,744	3,010	14,431	-0,05	-0,10	0,05	8,1	9,0	9,6	-0,3	1,7	-2,9
H	7,587	3,782	14,926	-0,09	-0,03	-0,03	4,3	1,6	1,4	1,2	0,9	0,4
C	4,811	0,924	15,703	0,08	-0,14	0,18	8,2	7,3	6,5	1,8	1,3	-2,0
C	2,492	-0,064	15,054	0,09	0,01	0,05	10,2	7,4	8,8	0,0	2,9	-1,5
H	1,789	-1,735	16,028	0,03	0,06	-0,03	1,4	3,5	1,9	1,0	-0,6	-1,4
C	1,071	1,026	13,207	-0,03	-0,16	0,12	6,9	8,6	8,9	-0,4	1,6	-3,4
H	-0,771	0,257	12,708	0,03	0,03	-0,01	3,0	1,5	1,0	1,1	0,3	0,2
H	7,670	0,718	17,910	0,06	0,03	0,02	1,5	0,3	0,5	0,4	0,5	0,2

Tabela 29 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) dos fragmentos isolados (saturados com hidrogênio) que compõe o tripeptídeo, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons

ÁTOMO	x	y	z	μ_x	μ_y	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yz}
Fragmento terminal												
N	1,848	11,737	29,575	0,00	0,00	0,29	7,4	11,4	12,6	-1,0	1,7	-1,3
H	-0,052	11,905	29,774	-0,04	-0,01	0,02	1,8	0,5	0,4	-0,3	0,1	0,0
C	3,116	10,007	31,286	0,06	0,06	-0,13	5,7	4,6	6,2	0,3	-1,3	-0,9
H	4,787	10,918	32,070	-0,10	-0,03	-0,05	3,8	1,6	1,7	1,0	0,8	0,3
H	3,727	8,339	30,247	-0,05	0,11	0,02	1,9	3,4	1,9	-1,2	-0,7	1,0
C	1,358	9,218	33,429	0,30	-0,17	0,13	5,2	3,0	5,7	0,2	-1,7	-1,8
O	2,320	7,882	35,139	-0,72	0,17	0,07	5,4	7,0	9,0	-0,8	1,1	-2,8
O	-0,871	9,880	33,333	1,39	-0,39	0,03	11,3	6,1	5,7	-1,1	-0,4	0,3
H	1,235	7,317	36,564	-0,04	-0,03	0,07	0,5	0,5	1,2	0,3	-0,6	-0,4
H	2,719	13,104	28,545	0,00	0,01	-0,02	0,8	1,7	1,2	0,6	-0,5	-0,9
Fragmento meio												
N	-0,493	14,367	25,291	0,14	0,14	0,10	11,3	11,1	10,6	0,7	3,6	0,2
H	-2,312	14,170	25,865	-0,02	0,00	0,01	2,4	0,5	0,6	0,3	-0,3	-0,1
O	5,344	13,841	28,366	-1,28	-0,14	-0,02	12,7	5,3	5,8	0,1	0,8	0,4
C	1,345	15,482	26,998	-0,08	0,10	-0,08	5,8	5,3	5,1	-1,2	1,2	-0,7
H	0,339	16,589	28,412	0,05	-0,06	-0,09	2,1	2,4	2,7	-0,9	-0,9	1,2
H	2,534	16,775	25,926	-0,06	-0,08	0,04	2,0	2,8	1,9	1,1	-0,6	-0,9
C	3,031	13,597	28,345	-0,11	0,02	-0,07	7,0	5,2	4,6	-1,3	1,5	-1,7
H	0,045	13,871	23,513	0,01	0,00	-0,02	0,5	0,6	2,2	-0,1	-0,2	0,5
H	2,090	11,946	29,133	0,06	0,08	-0,04	1,9	3,5	1,9	1,0	-0,6	-1,2
Fragmento terminal												
N	-1,777	14,324	18,749	0,55	0,17	0,55	6,9	9,7	12,8	-0,2	1,3	-3,6
O	2,281	14,234	22,065	-1,21	-0,19	0,43	11,3	6,1	4,7	1,9	-0,8	-0,5
C	-1,947	12,872	21,167	-0,09	-0,15	-0,14	5,2	9,9	5,6	1,1	1,5	0,3
H	-3,787	13,162	22,040	0,10	-0,04	-0,06	3,3	1,6	1,5	-0,5	-1,0	0,2
C	0,140	13,889	22,879	-0,12	-0,03	-0,06	6,6	4,2	5,7	1,8	1,4	1,4
C	-1,555	10,063	20,568	0,01	-0,10	-0,01	4,1	11,0	6,2	0,9	-0,5	-2,1
H	-2,883	9,518	19,094	0,08	0,05	0,10	2,1	1,7	3,1	0,6	1,3	0,7
H	0,344	9,816	19,813	-0,12	0,02	0,07	3,2	1,5	1,9	-0,4	-1,3	0,1
C	-1,890	8,262	22,815	-0,02	-0,05	-0,01	7,1	9,6	6,4	-0,2	-2,2	-1,5
H	-0,586	8,831	24,302	-0,10	-0,05	-0,12	2,6	1,7	3,0	0,5	1,5	0,5
C	-1,222	5,573	21,998	-0,01	0,04	0,00	5,0	9,4	4,9	-1,2	-0,3	0,7
H	-1,425	4,299	23,602	0,01	0,11	-0,11	1,3	3,8	2,9	0,1	-0,1	-1,9
H	0,722	5,525	21,324	-0,14	0,02	0,05	4,2	1,7	1,7	-0,8	-1,1	0,3
H	-2,486	4,982	20,486	0,09	0,06	0,12	2,2	2,3	3,0	0,8	1,2	1,2
C	-4,559	8,363	23,867	0,05	-0,02	-0,03	8,1	5,0	5,5	0,3	-1,9	-0,3
H	-5,905	7,968	22,361	0,12	0,03	0,10	3,5	1,5	2,3	0,6	1,4	0,3
H	-4,922	10,236	24,639	0,05	-0,14	-0,07	1,9	3,6	2,0	-0,8	-0,7	1,2
H	-4,764	6,958	25,356	0,03	0,10	-0,11	1,7	2,8	3,4	0,7	-0,9	-1,8
H	-0,040	14,103	17,965	0,00	-0,01	0,00	1,6	0,5	1,0	0,1	-0,8	-0,1
H	-2,096	16,184	19,092	-0,01	-0,02	-0,01	0,6	3,1	0,6	-0,2	0,0	0,1
H	-0,420	14,394	24,793	0,04	-0,02	-0,10	1,4	1,7	4,3	-0,1	-0,6	1,0

Tabela 30 – posições, momentos de dipolo e polarizabilidades atômicas (em u.a.) dos fragmentos isolados (saturados com hidrogênio) que compõe o poliaromático, calculadas com M06/HF-aug-cc-pVDZ. Posições não foram otimizadas, mas obtidas de CSD. Distâncias de ligação contendo átomos de hidrogênio foram normalizadas por valores médios obtidos em difração de nêutrons

ÁTOMO	x	y	z	μ_x	μ_y	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yz}
Fragmento terminal												
C	15,490	7,805	1,806	-0,01	-0,01	0,00	9,6	4,2	4,6	-0,4	0,8	0,1
C	12,811	7,925	1,390	0,11	0,00	0,02	11,9	9,3	5,5	0,0	0,9	-2,2
C	11,262	5,916	2,139	0,00	0,07	-0,04	11,7	8,5	6,4	1,4	0,1	-1,0
C	8,681	6,053	1,753	0,05	0,05	-0,01	10,9	8,8	6,8	-0,8	1,0	-1,4
C	7,620	8,155	0,625	0,08	-0,01	0,01	9,6	10,2	7,1	0,3	0,3	-1,8
C	9,142	10,158	-0,111	0,04	-0,05	0,03	11,2	8,8	6,6	0,9	0,3	-1,2
C	11,723	10,048	0,268	-0,02	-0,08	0,03	11,2	8,8	6,9	-1,4	1,3	-1,4
H	12,108	4,258	3,016	-0,05	0,09	-0,05	1,7	3,9	2,0	-1,2	0,6	-1,4
H	7,526	4,466	2,370	0,07	0,08	-0,03	2,6	3,6	1,6	1,9	-0,7	-0,9
H	5,587	8,205	0,307	0,11	-0,01	0,02	5,4	1,2	1,4	-0,2	0,7	0,0
H	8,322	11,823	-0,999	0,05	-0,09	0,05	1,9	3,9	2,0	-1,4	0,8	-1,4
H	12,973	11,585	-0,289	-0,06	-0,09	0,03	2,3	3,6	1,6	1,7	-0,7	-0,9
H	16,356	9,498	1,117	-0,09	-0,12	0,04	2,8	2,8	1,5	1,6	-0,5	-0,5
H	16,254	6,210	0,825	-0,08	0,11	0,06	2,9	2,9	1,8	-1,6	-0,8	1,0
H	15,858	7,619	3,786	-0,05	0,02	-0,14	2,3	1,2	4,1	-0,2	1,5	-0,2
Fragmento meio												
C	21,680	0,814	3,011	0,05	0,05	0,02	9,2	13,9	6,2	-1,8	0,8	-0,4
C	20,415	3,023	2,695	0,05	0,03	0,01	8,6	16,9	5,8	-0,5	0,7	-0,1
C	21,661	5,391	3,031	0,01	0,00	0,00	11,6	17,5	4,5	-0,7	1,8	0,0
C	20,367	7,712	2,741	-0,13	0,00	-0,02	11,3	19,1	4,2	1,3	1,7	0,3
C	21,660	10,037	3,035	0,01	0,00	0,00	11,6	19,5	4,4	1,6	1,8	0,3
C	20,414	12,403	2,732	0,06	-0,03	0,02	7,8	17,4	5,8	-0,3	0,5	-0,1
C	21,673	14,618	3,033	0,05	-0,05	0,01	9,2	13,5	6,2	1,3	0,8	0,3
C	17,718	7,733	2,195	0,03	0,01	0,01	9,0	4,8	4,5	0,4	1,0	0,1
C	24,267	0,814	3,685	-0,05	0,05	-0,02	9,1	13,4	6,2	1,4	0,8	0,3
C	25,533	3,023	4,001	-0,06	0,03	-0,01	7,8	17,4	5,8	-0,3	0,5	-0,1
C	24,287	5,391	3,665	-0,01	0,00	0,00	11,5	19,6	4,4	1,5	1,8	0,2
C	25,581	7,712	3,955	0,12	0,00	0,01	11,3	19,2	4,2	1,4	1,6	0,3
C	24,288	10,037	3,662	-0,01	0,00	0,00	11,6	17,5	4,5	-0,7	1,8	-0,1
C	25,534	12,403	3,964	-0,05	-0,03	-0,01	8,5	16,9	5,8	-0,5	0,7	-0,1
C	24,275	14,618	3,663	-0,04	-0,05	0,00	9,2	13,9	6,2	-1,7	0,8	-0,4
C	28,229	7,733	4,501	-0,03	-0,01	-0,01	9,1	4,9	4,4	0,4	1,0	0,1
H	20,745	-1,004	2,778	0,05	0,09	0,01	1,9	5,6	1,3	1,9	0,2	0,5
H	18,425	3,051	2,172	0,08	0,03	0,02	4,5	2,9	1,3	-0,2	0,9	0,0

Tabela 30 - continuação da página anterior

H	18,411	12,408	2,260	0,10	-0,02	0,02	4,2	1,2	1,3	-0,8	0,7	-0,2
H	20,696	16,411	2,775	0,05	-0,09	0,01	1,9	5,5	1,3	-1,9	0,2	-0,5
H	25,203	-1,004	3,918	-0,05	0,09	-0,01	1,9	5,6	1,3	-1,9	0,2	-0,5
H	27,523	3,051	4,524	-0,09	0,02	-0,03	4,1	1,2	1,3	-0,8	0,8	-0,2
H	27,537	12,408	4,436	-0,08	-0,03	-0,02	4,5	3,0	1,3	-0,2	0,8	0,0
H	25,252	16,411	3,921	-0,05	-0,09	-0,01	1,9	5,5	1,3	2,0	0,2	0,5
H	17,049	5,831	2,035	0,08	0,11	0,02	2,7	4,7	1,2	0,5	0,3	0,2
H	17,396	8,709	0,454	0,05	-0,06	0,12	2,3	1,5	3,6	-0,6	1,5	-1,1
H	16,730	8,672	3,688	0,10	-0,06	-0,09	3,6	1,4	2,3	-1,0	-1,6	0,7
H	28,872	9,644	4,653	-0,08	-0,10	-0,02	2,6	4,7	1,2	0,4	0,3	0,1
H	29,232	6,801	3,012	-0,10	0,06	0,09	3,6	1,4	2,3	-1,0	-1,6	0,7
H	28,565	6,768	6,246	-0,05	0,06	-0,12	2,3	1,5	3,6	-0,6	1,5	-1,0
Fragmento terminal												
C	30,457	7,805	4,890	0,01	0,01	0,00	9,5	4,2	4,6	0,1	0,7	-0,2
C	33,137	7,925	5,306	-0,12	0,01	-0,02	12,2	9,3	5,6	-0,2	0,9	2,3
C	34,686	5,916	4,557	0,01	0,07	0,04	11,8	8,6	6,6	-1,5	0,0	1,0
C	37,267	6,053	4,944	-0,06	0,05	0,01	10,8	8,9	6,8	0,8	1,0	1,4
C	38,328	8,155	6,071	-0,09	-0,01	-0,01	9,4	10,1	7,1	-0,3	0,2	1,8
C	36,806	10,158	6,807	-0,04	-0,05	-0,03	11,3	8,7	6,6	-0,9	0,3	1,1
C	34,225	10,048	6,428	0,01	-0,08	-0,03	11,2	8,7	6,8	1,4	1,3	1,5
H	33,840	4,258	3,680	0,04	0,09	0,05	1,6	3,9	2,0	1,2	0,6	1,4
H	38,422	4,466	4,326	-0,07	0,08	0,03	2,6	3,6	1,6	-1,9	-0,7	0,9
H	40,361	8,205	6,389	-0,11	-0,01	-0,02	5,4	1,2	1,4	0,2	0,7	0,0
H	37,626	11,823	7,695	-0,05	-0,09	-0,05	1,9	3,9	2,0	1,4	0,8	1,4
H	32,975	11,585	6,985	0,07	-0,09	-0,03	2,4	3,6	1,6	-1,7	-0,7	0,9
H	29,989	6,043	4,017	0,06	0,13	0,07	2,2	3,1	1,8	1,3	0,7	1,0
H	29,894	9,326	3,683	0,07	-0,10	0,08	2,6	2,6	2,4	-1,2	1,1	-1,3
H	29,493	7,958	6,661	0,09	-0,01	-0,12	3,3	1,2	3,1	-0,1	-1,8	0,1

B.2 - CONVERGÊNCIA DO MOMENTO DE DIPOLO

Moléculas não polares têm o ciclo convergido muito rapidamente, em uma ou duas iterações. Já para a junção covalente de fragmentos, somente um ciclo é realizado, devido a proximidade dos átomos. A série de convergência diverge caso as polarizabilidades sejam muito altas ou os átomos muito próximos, devido a presença de termos $\alpha T > 1$. Entretanto, a variação entre o primeiro e o último ciclo, conforme tabelas abaixo, mostra uma rápida convergência, sem muita discrepância entre estes dois valores.

Tabela 31 – ciclos de convergência do momento de dipolo (u.a.) de todo o trímico de piridazina

CICLO	μ_x	μ_y	μ_z
1	-0,5172	2,8670	1,3598
2	-0,5131	2,9151	1,3756
3	-0,5101	2,9223	1,3739
4	-0,5098	2,9236	1,3743
5	-0,5097	2,9239	1,3742

Tabela 32 – ciclos de convergência do momento de dipolo (u.a.) de todo o trímico de m-nitrofenol

CICLO	μ_x	μ_y	μ_z
1	2,7458	1,9237	-7,8438
2	2,7359	1,9199	-8,1838
3	2,7350	1,9199	-8,2747
4	2,7342	1,9195	-8,2991
5	2,7341	1,9195	-8,3057
6	2,7340	1,9195	-8,3075
7	2,7340	1,9195	-8,3080
8	2,7340	1,9195	-8,3081

Tabela 33 – ciclos de convergência do momento de dipolo (u.a.) de todo o trímico de p-nitrofenol

CICLO	μ_x	μ_y	μ_z
1	5,2949	0,5362	5,1836
2	5,4745	0,5388	5,3943
3	5,5199	0,5383	5,4474
4	5,5312	0,5386	5,4609
5	5,5341	0,5385	5,4643
6	5,5349	0,5386	5,4652
7	5,5351	0,5385	5,4654
8	5,5351	0,5386	5,4655

C - PUBLICAÇÕES

Reprinted with permission from:

LIGÓRIO, R. F., KRAWCZUK, A., SANTOS, L. H. R. Crystal Field Effects on Atomic and Functional-Group Distributed Polarizabilities of Molecular Materials. *J. Phys. Chem. A*, 124, 48, 10008–10018, 2020.

Copyright (2020) American Chemical Society

Reprinted with permission from:

LIGÓRIO, R. F., KRAWCZUK, A., SANTOS, L. H. R. Accurate Atom-Dipole Interaction Model for Prediction of Electro-Optical Properties: from van der Waals Aggregates to Covalently Bonded Clusters. *J. Phys. Chem. A*, aceito para publicação, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c02475>, 2021.

Copyright (2021) American Chemical Society

Permission for this particular request is granted for print and electronic formats, and translations, at no charge. Figures and tables may be modified. Appropriate credit should be given. Please print this page for your records and provide a copy to your publisher. Requests for up to 4 figures require only this record. Five or more figures will generate a printout of additional terms and conditions. Appropriate credit should read: "Reprinted with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.

I would like to... 	reuse in a Thesis/Dissertation 	Will you be translating? 	No 
Requestor Type 	Author (original work) 	Select your currency	USD - \$ 
Portion 	Full article 	Quick Price	Click Quick Price
Format 	Print and Electronic 		

Crystal Field Effects on Atomic and Functional-Group Distributed Polarizabilities of Molecular Materials

Raphael F. Ligorio, Anna Krawczuk, and Leonardo H. R. Dos Santos*

Cite This: *J. Phys. Chem. A* 2020, 124, 10008–10018

Read Online

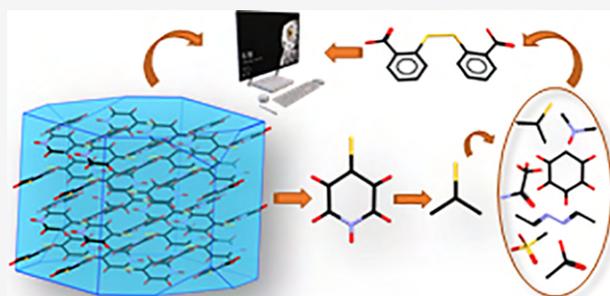
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: To rationally design new molecular materials with desirable linear optical properties, such as refractive index or birefringence, we investigated how atomic and functional-group polarizability tensors of prototypical molecules respond to crystal field effects. By building finite aggregates of urea, succinic acid, *p*-nitroaniline, 4-mercaptopyridine, or methylbenzoate, and by partitioning the cluster electronic density using quantum theory of atoms in molecules, we could extract atoms and functional groups from the aggregates and estimate their polarizability enhancements with respect to values calculated for molecules in isolation. The isotropic polarizability and its anisotropy for the molecular building blocks are used to understand the functional-group sources of optical properties in these model systems, which could help the synthetic chemist to fabricate efficient materials. This analysis is complemented by benchmarking density functionals for atomic distributed polarizabilities in gas phase, by comparing the results with refractive-index calculations under periodic boundary conditions, and by estimating functional-group optical properties from a classical electrostatic atom–dipole interaction model.



INTRODUCTION

High refractive index compounds are often used to increase the efficiency of optoelectronic materials applied for example in antireflective coatings, image sensors, or light emitting diodes (LEDs).^{1,2} Organic compounds have been extensively investigated because they can be lighter and cheaper than the more traditional inorganic substances and because they might offer greater mechanical resistance and flexibility.³ For these applications, a refractive index larger than 1.80 is highly desirable.⁴ However, the refractive index of most organic molecular materials is typically less than 1.80. Therefore, it is of great relevance to propose structural changes to increase this value in a systematic way.

At the macroscopic level, refractive index is correlated to the first-order electric susceptibility of a crystalline material. At the molecular and submolecular levels, the first-order dipole electric polarizabilities yield the susceptibility through lattice summation.⁵ For this reason, a very efficient way to engineer new chemical structures with desirable optical properties is through addition or modification of functional groups in an existing prototypical material. From the already known compounds showing high refractive indices (in the range of 1.60–1.80),⁴ one could identify which are the most relevant functional groups that imprint such property, as opposed to those that contribute only marginally to the materials response. Following this protocol, it could be possible to synthesize new molecules containing the most efficient groups to maximize a given optical behavior. This empirical procedure not only

assumes transferability of atomic groups⁶ and their polarizabilities⁷ between (at least, similar) molecules but also additivity of the counterparts to reconstruct the bulk material.⁸

To propose new candidates, first-principle electronic structure calculations are of great importance as they can guide synthetic chemists toward the production of the most efficient compounds. The contribution of each atom or functional group to the linear optical response must be studied by partitioning the materials wave function or electronic density into atomic counterparts. Among the variety of available partitioning schemes,^{9–14} the one based on topological features of the electronic density, as provided by the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM),¹⁵ is particularly useful to materials design because it leads to a unique definition of atomic boundaries,¹⁶ an origin-independent definition of dipole moments of charged species,¹⁷ and highly transferable polarizability of atoms and functional groups.¹⁸

While the polarizability of relatively large molecules in gas phase can be computed with high accuracy,¹⁹ a useful optical

Received: October 13, 2020

Revised: November 13, 2020

Published: November 20, 2020



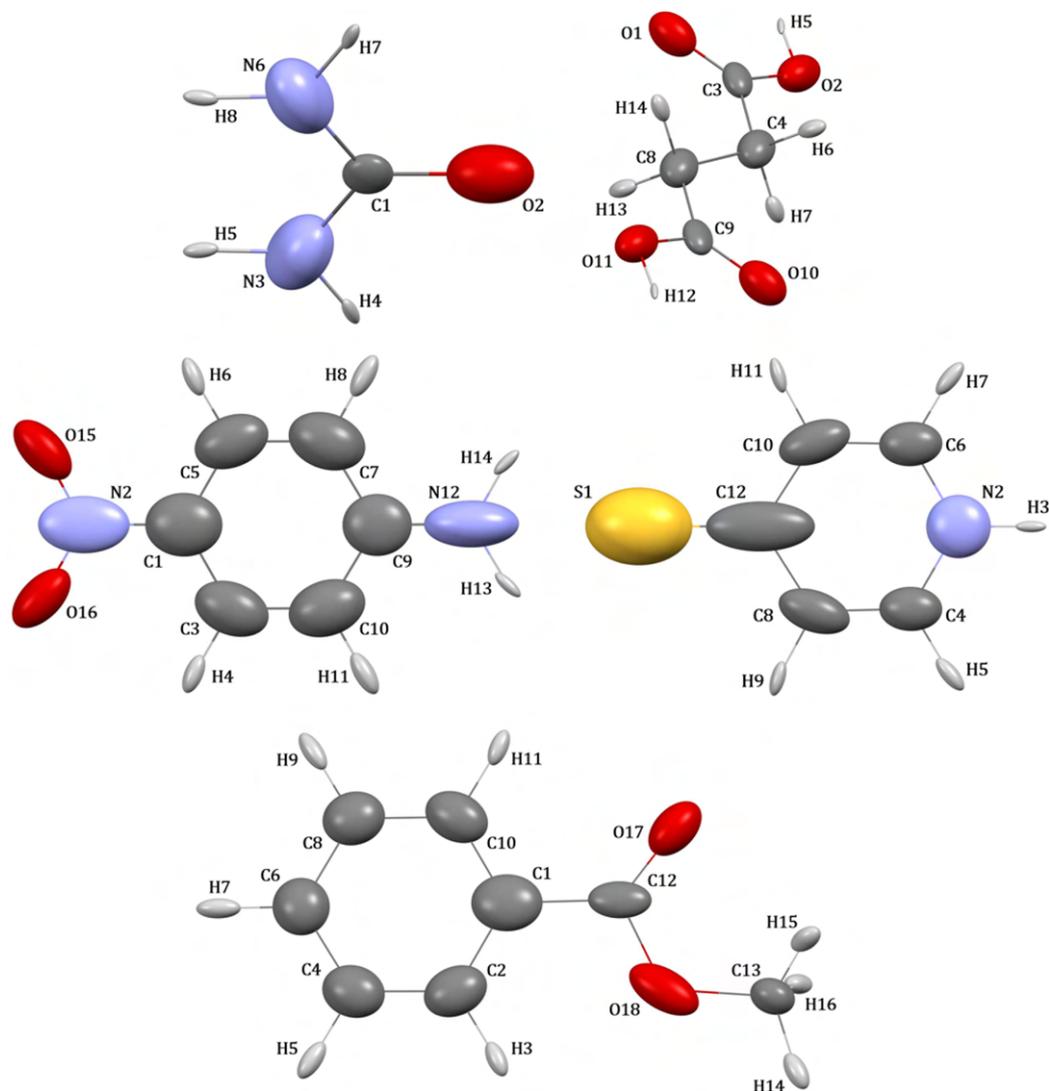


Figure 1. Atomic polarizability tensors calculated at the CCSD/aug-cc-pVDZ level of theory.

material is likely to be in the solid state and often in a crystalline phase. Therefore, the ultimate goal is to investigate optical properties of periodically homogeneous systems. However, calculations under periodic boundary conditions suffer from challenging convergence (in case Bloch-type wave functions contain diffuse orbitals), neglecting of localized core orbitals and their contributions to polarizability (in case the wave function is expanded in plane waves), and a limited amount of electronic correlation that can be introduced.²⁰ For these reasons, an intermediate methodology combining the high level of correlation typical of a gas-phase calculation with the crystal field effects introduced by a solid-state calculation is highly desirable to accurately estimate atomic, functional-group, or molecular polarizabilities in a crystal. This could be achieved by a finite molecular aggregate whose size and shape is optimized to produce the most accurate polarizability enhancements, estimated with respect to the hypothetical scenario in which molecular units are isolated.^{21,22}

In this work, we have used many aggregates extracted from the crystal structures of urea, succinic acid, *p*-nitroaniline, 4-mercaptopyridine, and methylbenzoate to estimate polar-

izability enhancements for a variety of functional groups traditionally present in organic optical materials. These molecules have also been used to benchmark a series of density functionals for atomic and group distributed polarizabilities. Refractive indices were calculated and compared with the results from crystal-orbital calculations. An atom-dipole interaction model based on classical electrostatics have also been applied to estimate polarizabilities for the functional groups, with the aim of better quantifying effects caused by mutual polarization on the optical properties of molecular crystals.

THEORETICAL METHODS

Atomic coordinates of urea, succinic acid, *p*-nitroaniline, 4-mercaptopyridine, and methylbenzoate were taken from the Cambridge Structural Database (CSD refcodes: UREAXX45, SUCACB11, NANIL31, AKOVOL04, and AXUDED04, respectively) and kept frozen in all calculations. Hydrogen-atom positions were set as to reproduce X–H average distances calculated from neutron diffraction experiments.²³ These molecules were chosen as to provide a variety of

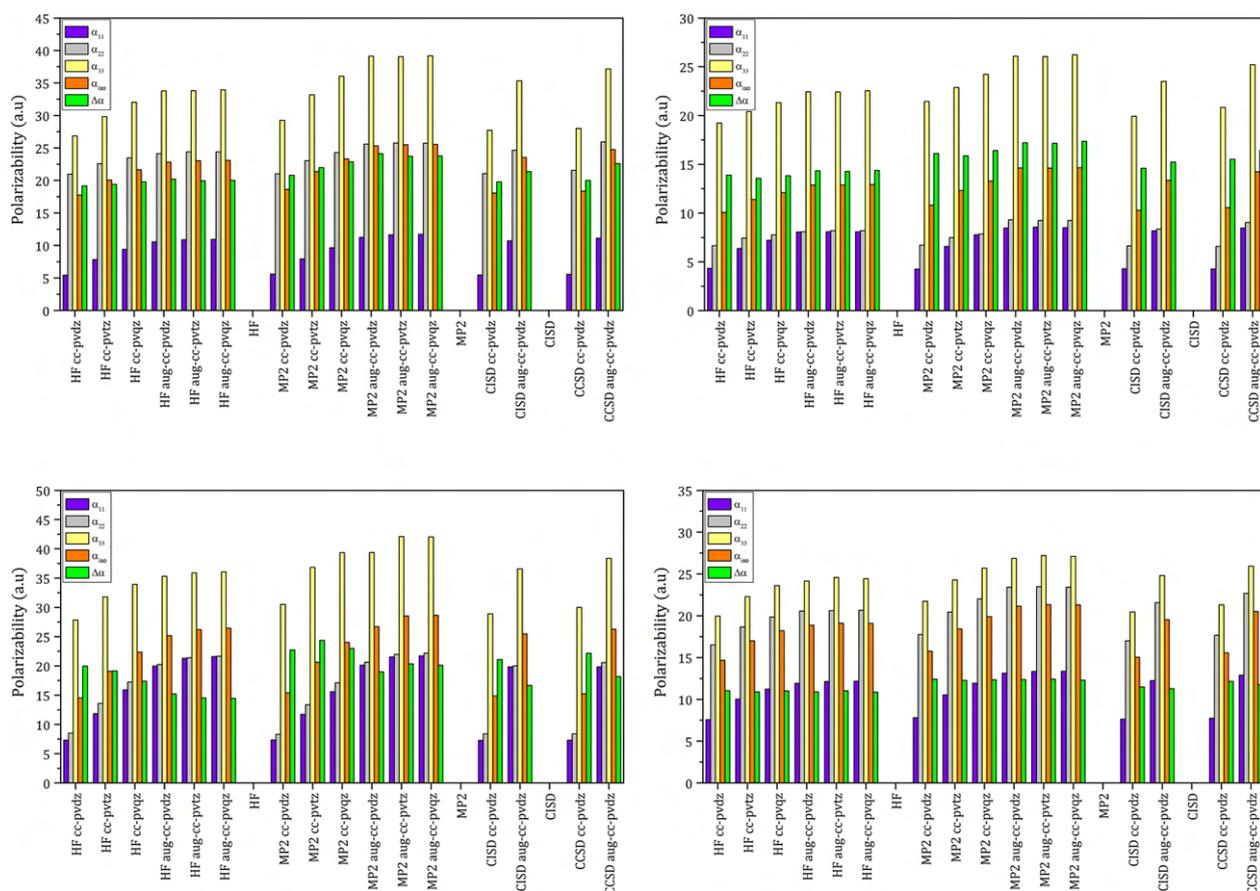


Figure 2. Polarizabilities for $-\text{NO}_2$ (left-top), $-\text{NH}_2$ (right-top), $-\text{S}$ (left-bottom) and $-\text{COOH}$ (right-bottom) calculated from wave function methods with many correlation-consistent basis sets

functional groups relevant to linear optics, as well as reasonable-sized molecular clusters. Because methylbenzoate is liquid at ambient conditions, we have selected a high-pressure crystalline phase.

Electronic structure calculations of isolated molecules were performed at the Hartree–Fock, CISD, MP2, and CCSD correlation levels using the Gaussian 16 program.²⁴ Dunning-type basis-sets up to quadruple- ζ quality, including polarization and diffuse functions, were employed. Correlated calculations were used to benchmark a variety of DFT functionals. Wave functions for finite aggregates were obtained with the M06-HF hybrid functional,²⁵ which shows very good agreement with our CCSD reference. Calculations in crystalline phases were performed at the B3LYP/cc-pVDZ level of theory using the CRYSTAL 17 program.²⁶

Molecular and cluster charge densities were partitioned using QTAIM with the AIMAll software.²⁷ PolaBer²⁸ was used to compute atomic and functional-group polarizability tensors. Refractive indices were calculated from molecular polarizabilities using an oriented-gas model.²¹ The dipole moment vector of an atomic basin Ω is defined as the sum of a polarization $\mu_p(\Omega)$ and a charge-transfer $\mu_c(\Omega)$ contribution:

$$\begin{aligned} \mu(\Omega) &= \mu_p(\Omega) + \mu_c(\Omega) \\ &= -\int_{\Omega} [r - R_{\Omega}] \rho(r) dr + [R_{\Omega} - R_0] q(\Omega) \end{aligned} \quad (1)$$

where $q(\Omega)$ is the charge of the basin, R_{Ω} is the vector position of Ω , and R_0 is the origin of the coordinate system. The last term is converted into an origin-independent contribution, which makes the properties transferable from one system to another:¹⁷

$$\mu_c(\Omega) = \sum_{\Lambda} q(\Omega|\Lambda) [R_{\text{BCP}} - R_{\Omega}] \quad (2)$$

$q(\Omega|\Lambda)$ is the charge induced into Ω by its bond to Λ , R_{BCP} is the position of the bond critical point connecting nuclei Ω and Λ , measured from the arbitrary origin R_0 , and the sum runs over all Λ basins bonded to Ω .

QTAIM partitioning is applied on ground state and six excited states, each one generated by the application of a static electric field (0.001 au) along each direction of a Cartesian coordinate system. Polarizability tensor components for a basin can be obtained through numerical derivative of the dipole moment with respect to the applied field provided that the perturbation is small enough to guarantee linear response. Therefore, the $\alpha_{ij}(\Omega)$ component of the tensor is given by

$$\alpha_{ij}(\Omega) = \lim_{F_j^{\text{ext}} \rightarrow 0} \frac{\mu_i^{F_j^{\text{ext}}}(\Omega) - \mu_i^0(\Omega)}{F_j^{\text{ext}}} \quad (3)$$

in which $\mu_i^{F_j^{\text{ext}}}(\Omega)$ is the dipole component in the i direction calculated with the uniform field F^{ext} externally applied along the j direction.

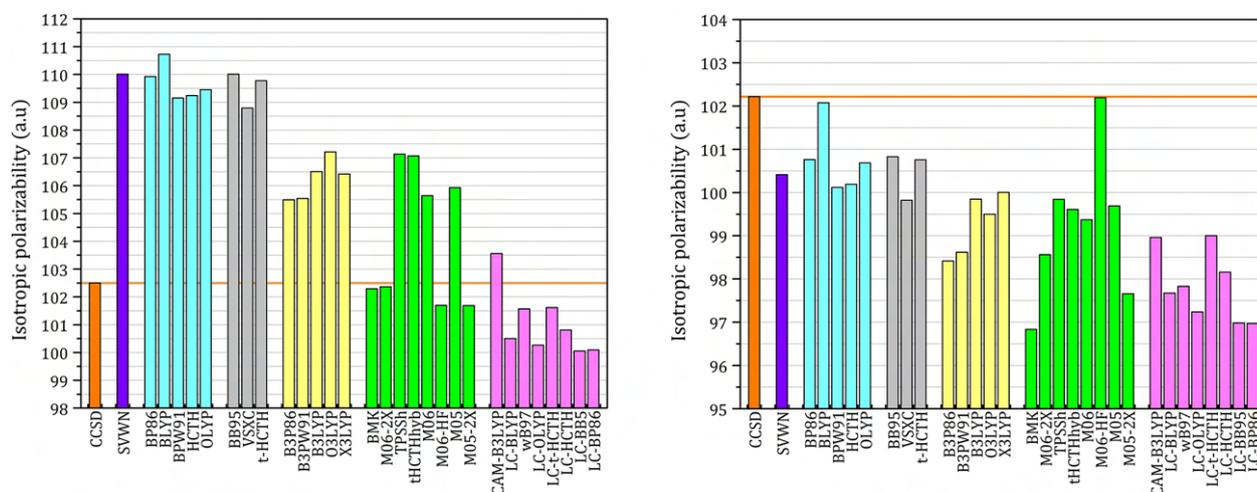


Figure 3. Isotropic polarizability of *p*-nitroaniline (left) and 4-mercaptopyridine (right) calculated at the DFT/aug-cc-pVDZ level of theory. LDA, purple; GGA, blue; meta-GGA, gray; hybrid-GGA, yellow; hybrid-meta-GGA, green; long-range corrected functionals, magenta. The orange line refers to CCSD/aug-cc-pVDZ.

Atomic polarizability tensors can be visualized in the same space as the molecule assuming $1 \text{ \AA}^3 \equiv 1 \text{ \AA}$. Diagonalization of the symmetric tensors defines the eigenvalues with respect to which ellipsoid semiaxes are proportional. Here, a scaling factor of 0.2 \AA^{-2} is used to reduce the size of ellipsoids for visualization purposes. The isotropic polarizability is calculated as

$$\alpha_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}) \quad (4)$$

and its anisotropy is estimated as

$$\Delta\alpha = \left\{ \frac{1}{2}[3\text{Tr}(\alpha^2) - (\text{Tr}\alpha)^2] \right\}^{1/2} \quad (5)$$

RESULTS AND DISCUSSION

Molecular Gas-Phase Calculations. One of our main goals is to correlate the contribution of atomic and functional groups with the linear optical properties of crystals. For this reason, not only the size (isotropic polarizability) of the ellipsoids are relevant but also their shape (anisotropy). Figure 1 shows atomic polarizability tensors for the five prototypical systems calculated at the CCSD/aug-cc-pVDZ level of theory. Ellipsoids are typically stretched along the directions of covalent chemical bonds. For example, in carboxylic, ester, or nitro groups, the tensor of oxygen atoms is stretched in the direction of C–O or N–O bonds because these bonds are highly polarizable due to their π -bonding character. N atoms (isotropic polarizability: 10–12 au) are usually more polarizable than O atoms (isotropic polarizability: 7–9 au) because of their smaller electronegativity, while the sulfur atom is the most polarizable of all (isotropic value: 26 au), not only due to its even smaller electronegativity but also because of its much larger number of electrons and volume. Polarizability is also sensitive to the chemical environment. In fact, C atoms in rings tend to show higher polarizability due to aromaticity. With exception of the C atom adjacent to sulfur in 4-mercaptopyridine, all the others show isotropic values in the range of 5–12 au. Their tensors are extremely anisotropic, being largely spread over the plane of the rings. The C atom bounded to S

atom shows isotropic polarizability of 18 au, thus emphasizing the effect of mutual polarization caused by the neighbors. Its anisotropy is also the highest, with the largest tensor component along the C–S bond. The carbon atom in urea has the lowest isotropic value (3 au) because it is surrounded by three electron withdrawing groups. Finally, H atoms present the lowest polarizabilities, in the range of 1–2 au. However, the tensors are extremely sensitive to the whole intramolecular neighborhood rather than only to the group directly bonded to it. This is particularly clear in the carboxylic groups of succinic acid, in which hydrogen ellipsoids are slightly rotated with respect to the O–H bond toward the direction of the C=O bond.

The importance of basis-set completeness and electronic correlation to the accurate estimation of molecular polarizabilities is well-known.^{18,29} We have systematically investigated their influence on the atomic and functional-group counterparts. As shown in Figure 2 for a few functional groups, CISD underestimates individual tensor components and its anisotropy, thus providing only a small increment with respect to HF. On the contrary, CCSD and MP2 tend to show comparable α_{iso} and $\Delta\alpha$ values. Differences between the two methods are smaller for larger basis sets. In CC methods, the highest level of approximation would be to iteratively introduce triple (CCSDT)³⁰ or quadruple (CCSDTQ)³¹ excitations. However, it has been shown¹⁹ that high-order correlation is not likely to play a significant role in larger aggregates. Therefore, we have taken CCSD as the most efficient level of theory to estimate electronic correlation effects on distributed atomic polarizabilities. Figure 2 also lists results for very large correlation-consistent basis sets, up to quadruple- ζ quality and many augmentation levels. The number of diffuse functions is more relevant to achieve convergence than the valence splitting for both the individual tensor components and the overall isotropic and anisotropic values. Indeed, for the nonaugmented basis cc-pVnZ, changes in α_{iso} and $\Delta\alpha$ are still noticeable on going from the triple- to the quadruple- ζ quality sets, whereas the augmented series aug-cc-pVnZ is already quite converged with the double- ζ function. This behavior is particularly evident at the MP2 level but can also be observed at HF or CCSD. It is also reproduced

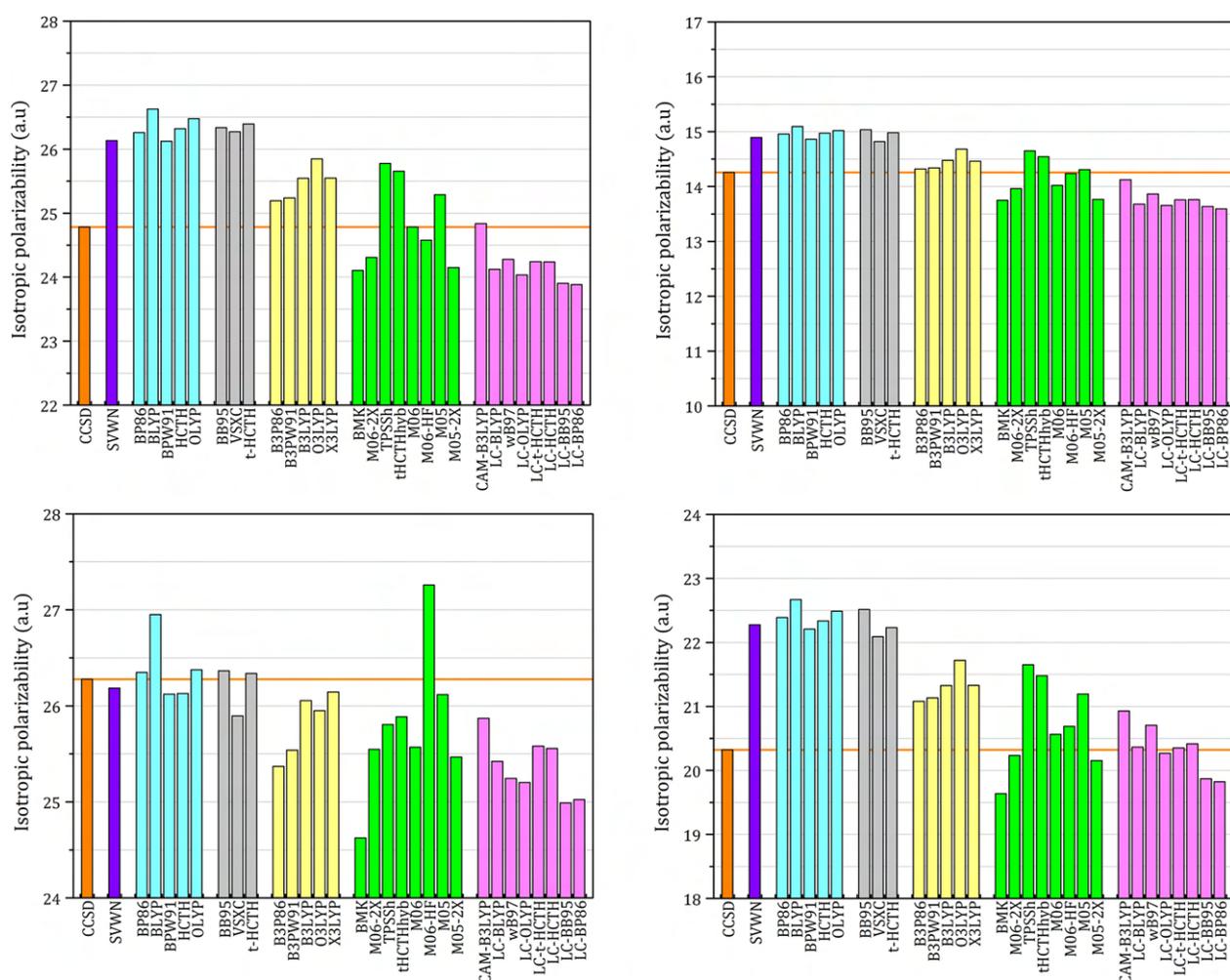


Figure 4. Isotropic polarizability for $-\text{NO}_2$ (left-top), $-\text{NH}_2$ (right-top), $-\text{S}$ (left-bottom), and $-\text{COOH}$ (right-bottom) calculated at the DFT/aug-cc-pVDZ level of theory. LDA, purple; GGA, blue; meta-GGA, gray; hybrid-GGA, yellow; hybrid-meta-GGA, green; long-range corrected functionals, magenta. The orange line refers to CCSD/aug-cc-pVDZ.

by all considered functional groups, for details, see [Supporting Information](#). For this reason, we conclude that aug-cc-pVDZ is the most efficient basis set to estimate functional-group distributed polarizabilities in our systems, adopting the criterion of largest accuracy/cost ratio.

Even though the correct manner to estimate electronic correlation is through post-HF methods, for our applications, ultimately based on crystals or at least large aggregates, only DFT is doable. Therefore, we seek for a functional that enables to reproduce as close as possible the CCSD/aug-cc-pVDZ polarizability ellipsoids, again in both size and shape. We have evaluated the performance of the most common DFT schemes for the distributed polarizabilities of molecules and functional groups. Some features of the DFT implementations are described in [Supporting Information](#), using the classification of Sousa et al.³² The isotropic polarizability of *p*-nitroaniline and 4-mercaptopyridine calculated with different functionals is plotted in [Figure 3](#). The behavior of *p*-nitroaniline is representative for all other molecules. Generally, SVWN and GGA produce the largest polarizability, sometimes underperforming all other functionals. Meta-GGA performs a bit better, but significant improvement is observed for hybrid, hybrid-meta functionals, and for long-range corrections, with

errors up to 5%. Such trend is typical for other chemical systems.^{18,33,34} The case of 4-mercaptopyridine is slightly different. All functionals underestimate α_{iso} with respect to CCSD. This divergent behavior occurs because the largest component of the molecular tensor, hence also its anisotropy, is systematically underestimated in 4-mercaptopyridine. M06-HF is the functional that most accurately reproduces α_{33} . As shown in [Figure 4](#), the ability of DFT to reproduce CCSD polarizabilities is much more variable for atoms and functional groups than for entire molecules. Anyway, a few functionals perform extremely well for many groups, in particular, the highly parametrized M06 family. In most cases, hybrid-meta and long-range corrected are the most accurate functionals, but many schemes behave differently for the sulfur atom. In such a case, GGA and meta-GGA can be very accurate, while hybrid and long-range corrected implementations tend to underestimate the CCSD reference. Most hybrid-meta functionals provide an accuracy in the range of 3–5%, with the notable exception of BMK, that underestimates the isotropic value as much as 7%, depending on the functional group. Comparison of CCSD and DFT ellipsoids prove that the worst performing functionals are not able to correctly reproduce the stretching along the C–S bond, particularly pronounced due to mutual

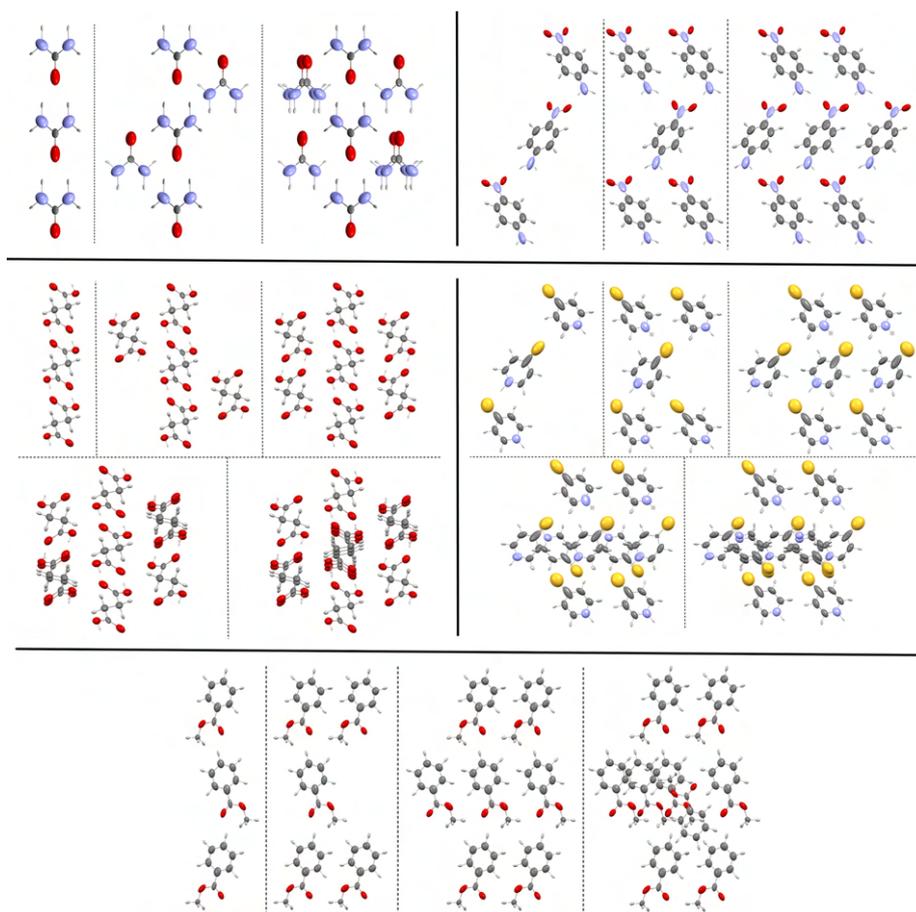


Figure 5. Atomic polarizability tensors for molecular aggregates calculated at the M06-HF/aug-cc-pVDZ level of theory.

polarization. M06-HF shows a deviation of 4% from the CCSD α_{iso} value. Despite this deviation for the sulfur atom, it is a remarkably accurate functional for most of the analyzed groups, thus we have selected M06-HF to perform additional calculations on a series of small molecular aggregates. Remarkably, the good performance of M06-HF polarizabilities has been documented also for quite different systems.^{18,33}

Finite Cluster Calculations. To quantify crystal field effects on the functional-group polarizabilities, we have systematically extracted series of molecular aggregates from the crystal structures of our case studies, see Figure 5. First, two molecules were considered around a central one, thus generating linear clusters. The hydrogen bonding coordination sphere for all cases is saturated when aggregates containing five or seven molecules are built. Those are typically planar clusters. Aggregates containing 9 or 11 components provide additional information on even weaker bonds such as electrostatic or dispersive interactions. Clusters with 13 or more components are very computationally demanding, so calculations under periodic boundary conditions become competitive. As a cluster grows, the anisotropy of the electronic density of certain functional groups may become extremely pronounced, mainly for molecules close to the extremities of the aggregates. For this reason, QTAIM integration inside an atomic basin may imply in eventual regions of the system responding counterintuitively to the applied electric field, i.e., generating negative atomic diagonal tensor components. In molecules and small clusters, such regions are often over-

whelmed by those of positive polarizability, thus producing the expected result that on average the overall electronic density responds intuitively to the field. On the other hand, a few atoms in the largest aggregates, particularly H atoms which lack atomic core, and C atoms attached to very polarizable groups, may have negative tensor components as they tend to exhibit smaller and more irregular basins. This is observed for 4-mercaptopyridine. Additionally, significant accumulation of numerical errors may occur when QTAIM zero-flux surfaces are determined,^{35,36} so a few of the largest aggregates unfortunately show some ill-defined atomic polarizability tensors, sometimes with negative isotropic values. These cases, not shown in Figure 5, were omitted from the discussion. For details, see Supporting Information. Nevertheless, such deficiencies of cluster partitioning did not affect our results because the central molecules in the aggregates from which crystal field effects were quantified, did not suffer from either these drawbacks.

Table 1 gathers features of the polarizability tensor for the central molecule in the aggregates, i.e., the seed from which the clusters were built. Variations in polarizability can be rationalized using two factors: on the one hand, the electronic polarization caused by neighboring groups on the central molecule increases its polarizability components and anisotropy; on the other hand, the volume contraction that a molecule undergoes when going from the gas-phase to a condensed phase often decreases polarizability because it constrains the electronic density into a finite region. From

Table 1. Diagonalized Polarizability Tensor Components for the Central Molecule of Each Aggregate (in au) Calculated at M06-HF/aug-cc-pVDZ Level of Theory, and Refractive Indices along Unit-Cell Axes Estimated from Those Values Using an Oriented-Gas Model^a

cluster size	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	$\Delta\alpha$	volume	n_a	n_b	n_c	n_{iso}
Urea										
1	27.2	39.0	40.8	35.7	12.8	528.4	1.34	1.34	1.40	1.36
3	24.9	36.6	50.8	37.4	22.4	505.2	1.33	1.33	1.50	1.39
5	22.3	39.5	51.2	37.7	25.2	502.4	1.34	1.34	1.50	1.39
9	22.1	44.8	47.4	38.1	24.0	483.7	1.37	1.37	1.49	1.41
PBC							1.38	1.38	1.66	1.47
expt ²⁸							1.47	1.47	1.58	1.51
Succinic Acid										
1	46.5	65.2	77.4	63.0	26.9	930.0	1.30	1.35	1.43	1.36
3	42.5	59.6	96.7	66.3	48.0	879.6	1.29	1.34	1.54	1.39
5	37.9	68.3	91.7	65.9	46.7	877.0	1.28	1.39	1.51	1.39
7	36.2	73.2	90.2	66.5	47.9	876.1	1.27	1.40	1.51	1.39
9	37.8	75.1	86.5	66.5	44.1	870.0	1.26	1.44	1.50	1.40
11	40.7	66.1	81.6	62.8	35.7	867.1	1.27	1.39	1.48	1.38
PBC							1.36	1.46	1.55	1.46
expt ³⁷							1.45	1.53	1.61	1.53
<i>p</i> -Nitroaniline										
1	55.8	101.2	148.2	101.7	80.0	1111.0	1.31	1.47	1.60	1.46
3	51.8	93.1	188.4	111.1	121.3	1103.3	1.30	1.47	1.71	1.50
5	50.2	102.2	209.2	120.5	140.5	1095.2	1.29	1.48	1.82	1.53
7	48.4	117.9	181.0	115.8	114.8	1097.7	1.27	1.55	1.73	1.51
PBC							1.36	1.62	1.89	1.62
expt ³⁸							1.53	1.76	1.79	1.70
4-Mercaptopiridine										
1	58.7	87.0	160.8	102.2	91.3	972.5	1.35	1.57	1.63	1.52
3	53.6	78.2	206.1	112.6	141.8	968.5	1.33	1.59	1.75	1.56
5	51.0	96.6	202.0	116.5	134.2	941.9	1.31	1.58	1.86	1.58
7	42.4	107.6	179.8	109.9	119.0	930.1	1.27	1.65	1.77	1.56
9	57.6	99.5	169.4	108.9	97.8	910.1	1.34	1.68	1.70	1.57
11	61.6	97.3	154.2	104.4	80.9	890.2	1.38	1.65	1.67	1.57
PBC							1.44	1.82	1.94	1.73
Methylbenzoate										
1	61.4	102.2	131.4	98.3	60.8	1189.8	1.30	1.44	1.53	1.42
3	57.4	99.3	154.6	103.8	84.5	1179.9	1.29	1.43	1.62	1.44
5	55.1	99.1	164.0	106.1	94.9	1178.5	1.27	1.43	1.65	1.45
7	51.5	122.7	147.1	107.1	86.0	1158.9	1.26	1.52	1.61	1.46
9	61.8	110.6	132.1	101.5	62.4	1091.2	1.31	1.51	1.58	1.47
PBC							1.43	1.69	1.76	1.63

^aMolecular volume is defined using a 0.001 au density isosurface. Calculations under periodic boundary conditions (PBC) were performed at the B3LYP/cc-pVDZ level of theory.

Table 1, it is clear that the first factor dominates over the second up to a cluster size of approximately seven molecules because as the aggregate size increases from 1 to 7, the isotropic polarizability increases monotonically as well. On going from the isolated molecule to the trimers, there is a significant increment on α_{33} and $\Delta\alpha$, as it would be expected from 1D molecular chains. As the molecular planes are fulfilled to generate pentamers and heptamers, the increments in polarizability are more evenly distributed over the three tensor components. Consequently, anisotropy increase is sometimes marginal. When molecules are added outside the plane, most isotropic polarizabilities and anisotropies decrease, emphasizing the importance of the volume constraint.

Components of the electric susceptibility tensor χ_{ij} can be calculated from the unit-cell polarizability as $\chi_{ij} = (4\pi/V)\alpha_{ij}$, in which V is the unit-cell volume. The dielectric tensor is $\epsilon_{ij} = \chi_{ij} + \delta_{ij}$, where δ_{ij} is the Kronecker delta. Finally, refractive indices

can be evaluated from ϵ_{ij} as $n_i = (\epsilon_{ii})^{1/2}$. In Table 1, they were calculated from an oriented-gas built using the polarizability tensor of the central molecule,³⁹ which means that after QTAIM partitioning of the corresponding aggregate, crystal symmetry operations were applied to this molecule to generate the entire unit cell. In all cases, refractive indices approach the results from periodic boundary conditions as the cluster size increases, not only indicating the importance of explicitly take into account intermolecular interactions for accurate estimation of optical properties but also proving that the optical behavior of crystalline molecular materials can be reproduced with accuracy by suitably choosing the size and shape of finite molecular aggregates. n_{iso} tends to achieve an asymptotic regime for clusters with seven or nine molecules, suggesting these aggregate sizes as the optimum ones to most efficiently estimate crystal optics from cluster calculations. In a few cases, however, refractive index components decrease with increasing

aggregate size; this is observed when severe volume restraints are imposed upon certain functional groups by neighboring molecules.

Table 2 summarizes polarizability tensors for functional groups of the central molecule in the aggregates. For details on

Table 2. Diagonalized Polarizability Components for Functional Groups of the Central Molecule in Each Aggregate (in au) Calculated at the M06-HF/aug-cc-pVDZ Level of Theory^a

	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	$\Delta\alpha$	%I
			$C_{\text{ar}}(-\text{NO}_2)$			
1	11.7	25.9	36.0	24.5	21.1	
3	10.5	22.5	48.5	27.2	33.7	11
5	10.4	27.9	53.4	30.6	37.5	25
7	9.9	32.0	46.1	29.3	31.6	20
			$C_{\text{ar}}(-\text{NH}_2)$			
1	8.4	9.4	24.8	14.2	15.9	
3	7.3	8.2	32.1	15.9	24.3	12
5	7.4	11.0	33.6	17.4	24.6	23
7	7.1	12.7	29.8	16.5	20.5	16
			$C_{\text{sp}^2}(-\text{S})$			
1	21.2	21.9	38.7	27.3	17.2	
3	18.6	21.5	50.8	30.3	30.9	11
5	19.3	28.2	49.7	32.4	27.1	19
7	15.4	33.2	42.7	30.4	24.0	11
9	17.5	33.8	41.0	30.8	20.9	13
11	20.9	32.5	40.7	31.4	17.2	15
			$C_{\text{ar}}(-\text{COO}-)C_{\text{sp}^3}$			
1	11.3	20.9	34.3	22.2	19.9	
3	10.6	20.1	41.2	24.0	27.1	8
5	10.3	19.6	44.1	24.7	30.2	11
7	9.7	26.4	39.5	25.2	25.8	14
9	13.8	22.9	35.2	24.0	18.6	8
			$C_{\text{sp}^3}(-\text{COOH})$			
1	13.5	22.3	26.2	20.7	11.3	
3	11.8	19.9	33.9	21.9	19.3	6
5	10.6	22.5	32.6	21.9	19.0	6
7	10.1	24.8	32.0	22.3	19.4	8
9	10.8	25.3	29.9	22.0	17.3	6
11	11.8	22.6	27.6	20.7	13.9	0

^aPercent increase (%I) in the isotropic value is also shown with respect to the monomer.

additional groups, see Supporting Information. The percent increment (%I) with respect to α_{iso} of the same groups in the monomer shows that functional-group polarizability increases monotonically with cluster size, but then it reaches a maximum value, usually obtained for aggregates with seven or nine components. As occurs for all studied molecules, these are the best finite clusters to simulate crystal field effects on functional groups, thus their polarizability components in Table 2 can be regarded as the most accurate values for estimating optical properties of the solid state from their chemical building blocks. Aggregates with 11 molecules usually produce marginal group polarizability increments over the immediately smaller clusters. However, the existence of moderate to strong hydrogen bonds, or eventual push–pull effects, make some functional groups special, particularly the nitro and amino groups in *p*-nitroaniline. Crystal field effects on such groups are very pronounced, with %I much larger than that for most of

the other cases. Interestingly, the carboxylic groups in succinic acid seem to be the least affected by the crystal field. Despite the formation of short O–H...O hydrogen bonds, the supramolecular centrosymmetric eight-membered ring imposes a severe volume restraint on each –COOH group, thus partially hampering its polarization by the crystal environment.

Finally, we note that one of the main goals of our work is to accurately quantify the contribution of functional groups to particular crystalline optical properties, such as the refractive indices. In this regard, the diagonalized polarizability tensor components of the groups, as described in Table 2, can be taken as the transferable values of the group to be used in the estimation of the electric susceptibility of a crystal without carrying out a complete quantum-mechanical calculation. On the other hand, this analysis also enables the ascertainment of the role of a functional group in building up the optical behavior of a material. Because the susceptibility is proportional to the unit-cell polarizability, the most promising functional groups are those that help on maximizing the polarizability of the cell.

Atom–Dipole Interaction Model. Because many molecular crystals feature only weak noncovalent intermolecular interactions, including the weakest, therefore longest version of hydrogen bonds, classical electrostatic models based on point dipoles have traditionally been adopted to estimate crystal susceptibilities from gas-phase molecular polarizabilities.^{40–42} One of the most successful implementations is known as the atom–dipole interaction model (ADIM).^{43–45} In this approach, the electric field experienced by a molecule within a crystal has additive contributions from the externally applied field and from the field generated by neighboring point dipoles in the lattice. Using QTAIM partitioning, the component i of the local (applied plus induced) field on the basin Ω due to all the other basins Λ in the neighborhood can be written as

$$F_i^\Omega = F_i^{\text{ext}} - \sum_{\Lambda \neq \Omega} \sum_j T_{ij}^{\Omega\Lambda} \mu_j^\Lambda \quad (6)$$

in which $T_{ij}^{\Omega\Lambda}$ is the ij component of the dipole field tensor between the atomic basins Ω and Λ :⁴³

$$T^{\Omega\Lambda} = \frac{-3}{r_{\Omega\Lambda}^5} \begin{pmatrix} x_{\Omega\Lambda}^2 - \frac{r_{\Omega\Lambda}^2}{3} & x_{\Omega\Lambda}y_{\Omega\Lambda} & x_{\Omega\Lambda}z_{\Omega\Lambda} \\ x_{\Omega\Lambda}y_{\Omega\Lambda} & y_{\Omega\Lambda}^2 - \frac{r_{\Omega\Lambda}^2}{3} & y_{\Omega\Lambda}z_{\Omega\Lambda} \\ x_{\Omega\Lambda}z_{\Omega\Lambda} & y_{\Omega\Lambda}z_{\Omega\Lambda} & z_{\Omega\Lambda}^2 - \frac{r_{\Omega\Lambda}^2}{3} \end{pmatrix} \quad (7)$$

where $x_{\Omega\Lambda} = (x_\Omega - x_\Lambda)$ is the difference in the Cartesian x coordinate between the basins Ω and Λ and $r_{\Omega\Lambda}$ is the interatomic distance.

Because of the distance dependence of the dipole field tensor, the local field amplitude experienced by an atom or a functional group is smaller if generated by a far away neighbor rather than by a site in the near environment. Nevertheless, all interactions among basins are considered as point–dipole interactions. Given the computational efficiency of this algorithm,⁴⁴ we have used the basin dipole moments extracted from the molecules in isolation and the molecular aggregates already discussed together with eqs 6 and 7 to estimate the local field for the functional groups in what could be considered as a purely electrostatic crystalline environment.

The local dipole moment of the basin Ω can be simply calculated as

$$\mu_j^F(\Omega) = \alpha_{ij}(\Omega) \left(F_i^{\text{ext}} - \sum_{\Lambda \neq \Omega} \sum_j T_{ij}^{\Omega\Lambda} \mu_j^\Lambda \right) \quad (8)$$

and its polarizability is estimated from eq 3.

Table 3 presents polarizability tensors for the functional groups of the central molecule in the aggregates, estimated

Table 3. Diagonalized Polarizability Components for Functional Groups of the Central Molecule in Each Aggregate (in au) Estimated from an Atom–Dipole Interaction Model^a

	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	$\Delta\alpha$	%V
$C_{\text{ar}}(-\text{NO}_2)$						
1	11.7	25.9	36.0	24.5	21.1	
3	12.3	20.7	44.3	25.7	28.7	−6
5	11.1	24.1	46.1	27.1	30.6	−13
7	9.8	27.7	42.7	26.7	28.5	−10
$C_{\text{ar}}(-\text{NH}_2)$						
1	8.4	9.4	24.8	14.2	15.9	
3	6.6	9.5	31.2	15.8	23.3	−1
5	6.1	11.4	30.7	16.1	22.4	−8
7	5.9	12.4	28.3	15.5	20.0	−6
$C_{\text{sp}^2}(-\text{S})$						
1	21.2	21.9	38.7	27.3	17.2	
3	18.0	20.0	46.0	28.2	27.0	−7
5	17.0	28.0	44.0	29.5	23.9	−10
7	14.0	33.0	39.0	28.8	22.5	−6
9	15.0	30.0	39.0	28.1	21.7	−9
11	17.0	28.0	37.0	27.2	17.0	−15
$C_{\text{ar}}(-\text{COO}-)C_{\text{sp}^3}$						
1	11.3	20.9	34.3	22.2	19.9	
3	10.0	20.0	40.0	23.7	26.4	−1
5	10.0	20.0	43.0	24.5	29.4	−1
7	9.0	24.0	39.0	24.0	25.7	−5
9	11.1	20.3	32.3	21.2	18.4	−13
$C_{\text{sp}^3}(-\text{COOH})$						
1	13.5	22.3	26.2	20.7	11.3	
3	12.2	18.7	34.3	21.8	19.7	−1
5	10.6	21.2	33.6	21.8	19.9	−1
7	9.6	23.3	33.1	22.0	20.4	−1
9	10.1	23.5	31.2	21.6	18.5	−2
11	11.6	21.4	29.7	20.9	15.7	1

^aPercent variation (%V) in the isotropic value is also shown with respect to the corresponding M06-HF/aug-cc-pVDZ cluster calculation.

from the ADIM just described. While the correctness of ADIM for long-range interactions is doubtless,⁴⁶ the first interaction spheres require more care. All α_{iso} values and most of the $\Delta\alpha$ ones are underestimated with respect to the finite cluster calculations, thus showing the relevance of explicitly taking into account the distribution of (nuclear and electronic) charge in the close vicinity of a group to accurately mimic the crystal environment. Despite the fact that ADIM could not be so efficient for estimating the crystal field on molecular systems bounded by strong (directional) hydrogen bonds or containing very large hence polarizable atoms or groups,⁴⁶ our results show that the method is fairly able to quantitatively reproduce

the polarization caused by the crystal field provided that a distributed functional-group implementation is used, instead of a more traditional molecular one in which an entire molecule is treated as a point dipole. This is of course because, in the traditional methodology, the crystal lattice would contain much fewer point dipoles, each one replacing a much larger charge distribution, while in the distributed approach, a larger number of smaller objects, i.e., functional groups, are replaced by point dipoles. For a comparison between molecular and functional-group implementations, see Supporting Information. The first approach sometimes reproduces well α_{iso} but often $\Delta\alpha$ is badly replicated, so the distributed functional-group ADIM would be preferred when very high accuracy is desirable. The nitro group in *p*-nitroaniline and the sulfur atom in 4-mercaptopyridine have the largest percent variation (%V) from the cluster references. In the former case, this is caused by the inability of ADIM to account for relatively strong hence directional hydrogen bonds, whereas in the latter case the point dipole method fails on reproducing the polarization of a very large species. The polarizability of ester groups in methylbenzoate is better reproduced because it is not much affected by the near intermolecular environment as this functional group is not located in the extremities of the molecule, thus polarization and charge-transfer effects due to intermolecular neighbors play a less significant role.⁴⁷ It is noteworthy that the polarizability of carboxylic groups in succinic acid is almost entirely reproduced by ADIM in view of the fact that the $-\text{COOH}\cdots\text{O}(\text{HO})\text{C}-$ hydrogen bonds are so strong and short as to behave almost like intramolecular contacts, therefore, shielding polarization effects from the rest of the molecules nearby.

CONCLUSIONS

In this work, we have studied several aspects of functional groups in molecular crystals of relevance to the design and engineering of optical materials. First, we have used distributed polarizability analysis to classify a series of functional groups according to their ability to impact on the observed optical behavior. This has enabled us to differentiate groups that act as sources of the optical properties from those that contribute only marginally to them. In particular, nitro ($-\text{NO}_2$), sulfur ($-\text{S}$), and carboxyl ($-\text{COO}[\text{H}]$) groups tend to maximize the polarizability of the unit cell, at the same time that they increase its anisotropy, a feature that should be carefully analyzed in cases where birefringence is to be controlled. Even though empirical evidence for preferring some functional groups has been accumulated over the years in the field of organic optical polymers,⁴ our approach enables a quantitative assessment on the efficiency of a given group, thus allowing prediction of the optical behavior with high accuracy, either in gas or condensed phases. In fact, the best technique should be chosen as to improve accuracy/cost efficiency. The fully ab initio finite cluster method has the advantage of taking into account polarization and charge-transfer contributions from all the considered interaction spheres but may suffer from high computational cost besides requiring careful selection of the molecular aggregates. On the other hand, the semiempirical atom–dipole interaction scheme is very fast, even when implemented in a distributed functional-group variation, but the point nature of the dipoles may imply in not so accurate polarizabilities and their anisotropy, specially for systems highly influenced by moderate to strong hydrogen bonds. At the limits, a calculation under periodic boundary conditions or

a simple molecular one in gas phase are also alternatives. However, while the former suffers from technical limitations (either related to computation or electronic correlation), the latter completely neglects the environment, and therefore does not improve over qualitative or semiquantitative polarizability estimations.

The strategies used here are useful tools for rationally design organic optical materials from a building-block (functional-group) reasoning, but further investigations are necessary to test their suitability for other chemical systems, such as those formed by only weaker intermolecular interactions (van der Waals aggregates)⁴⁸ or by stronger covalent bonds (organic polymers).³⁶ We are currently performing work in this direction.

■ ASSOCIATED CONTENT

SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpca.0c09293>.

Distributed polarizabilities for all studied molecules and functional groups, details of the DFT functionals, distributed polarizabilities in molecular aggregates, benchmarking of basis and DFT functionals under periodic boundary conditions, molecular and functional-group polarizabilities estimated from the atom–dipole interaction model (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Leonardo H. R. Dos Santos – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte 31270-901, Minas Gerais, Brazil; orcid.org/0000-0002-1418-5048; Email: leonardohrs@ufmg.br

Authors

Raphael F. Ligorio – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte 31270-901, Minas Gerais, Brazil

Anna Krawczuk – Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen, D-37077 Göttingen, Germany

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jpca.0c09293>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by the Brazilian agencies FAPEMIG (project APQ-00229-18) and PRPq-UFMG (project ADRC-11-2017) and by the Polish PL-Grid Infrastructure. R.F.L. thanks CNPq for a graduate scholarship. D. Isidoro is thanked for helping on writing computational routines.

■ REFERENCES

- (1) Ma, H.; Jen, A. K.-Y.; Dalton, L. R. Polymer-Based Optical Waveguides: Materials, Processing and Devices. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1339–1365.
- (2) Zou, S.-J.; Shen, Y.; Xie, F.-M.; Chen, J.-D.; Li, Y.-Q.; Tang, J.-X. Recent advances in organic light-emitting diodes: toward smart lighting and displays. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 788–820.
- (3) Wei, Q.; Potzsch, R.; Liu, X.; Komber, H.; Kiriya, A.; Voit, B.; Will, P.; Lenk, S.; Reineke, S. Hyperbranched Polymers with High

Transparency and Inherent High Refractive Index for Application in Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 2545–2553.

(4) Liu, J.; Ueda, M. High refractive index polymers: fundamental research and practical applications. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8907–8919.

(5) Champagne, B.; Bishop, D. M. Calculations of Nonlinear Optical Properties for the Solid State. *Adv. Chem. Phys.* **2003**, *126*, 41–92.

(6) Bader, R. F. W.; Larouche, A.; Gatti, C.; Carroll, M. T.; MacDougall, P. J.; Wiberg, K. B. Properties of atoms in molecules: dipole moments and transferability of properties. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 1142–1152.

(7) Laidig, K. E.; Bader, R. F. W. Properties of atoms in molecules: Atomic polarizabilities. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 7213–7224.

(8) Bader, R. F. W.; Matta, C. F. Properties of Atoms in Crystals: Dielectric Polarization. *Int. J. Quantum Chem.* **2001**, *85*, 592–607.

(9) Miller, K. J. Additivity Methods in Molecular Polarizability. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8533–8542.

(10) Stout, J. M.; Dykstra, C. E. A Distributed Model of the Electrical Response of Organic Molecules. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1576–1582.

(11) Ewig, C. S.; Waldman, M.; Maple, J. R. Ab Initio Atomic Polarizability Tensors for Organic Molecules. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 326–334.

(12) in het Panhuis, M.; Munn, R. W.; Popelier, P. L. A. Distributed Polarizability Analysis for para-Nitroaniline and meta-Nitroaniline: Functional Group and Charge-Transfer Contributions. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 11479–11486.

(13) Geldof, D.; Krishtal, A.; Geerlings, P.; van Alsenoy, C. Partitioning of Higher Multipole Polarizabilities: Numerical Evaluation of Transferability. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13096–13103.

(14) Otero, N.; van Alsenoy, C.; Pouchan, C.; Karamanis, P. Hirshfeld-based intrinsic polarizability density representations as a tool to analyze molecular polarizability. *J. Comput. Chem.* **2015**, *36*, 1831–1843.

(15) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, 1990.

(16) Bader, R. F. W. Principle of stationary action and the definition of a proper open system. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1994**, *49*, 13348–13356.

(17) Keith, T. A. In *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*; Matta, C. F., Boyd, R. J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2007; Chapter 3, pp 61–94.

(18) Dos Santos, L. H. R.; Krawczuk, A.; Macchi, P. Distributed Atomic Polarizabilities of Amino Acids and their Hydrogen-Bonded Aggregates. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 3285–3298.

(19) Hammond, J. R.; Govind, N.; Kowalski, K.; Autschbach, J.; Xantheas, S. S. Accurate dipole polarizabilities for water clusters $n = 2–12$ at the coupled-cluster level of theory and benchmarking of various density functionals. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 214103.

(20) Orlando, R.; Lacivita, V.; Bast, R.; Ruud, K. Calculation of the First Static Hyperpolarizability Tensor of Three-Dimensional Periodic Compounds with a Local Basis Set: A Comparison of LDA, PBE, PBE0, B3LYP and HF Results. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 244106.

(21) Dos Santos, L. H. R.; Macchi, P. The Role of Hydrogen Bond in Designing Molecular Optical Materials. *Crystals* **2016**, *6*, 43.

(22) Dos Santos, L. H. R.; Krawczuk, A.; Franco, C. H. J.; Diniz, R. Crystal structure, vibrational frequencies and polarizability distribution in hydrogen-bonded salts of pyromellitic acid. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2020**, *76*, 144–156.

(23) Allen, F. H.; Bruno, I. J. Bond lengths in organic and metal-organic compounds revisited: X–H bond lengths from neutron diffraction data. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2010**, *66*, 380–386.

(24) Frisch, M. J. et al. *Gaussian 16*. revision C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2016.

(25) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.

(26) Dovesi, R.; Erba, A.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Civalieri, B.; Maschio, L.; Rerat, M.; Casassa, S.; Baima, J.; Salustro,

- S.; Kirtman, B. Crystal 17. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, No. e1360.
- (27) Keith, T. A. *AIMAll*, version 19.10.12; TK Gristmill Software: Overland Park KS, 2019; tkgristmill.com.
- (28) Krawczuk, A.; Pérez, D.; Macchi, P. PolaBer: a program to calculate and visualize distributed atomic polarizabilities based on electron density partitioning. *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47*, 1452–1458.
- (29) Elking, D. M.; Perera, L.; Duke, R.; Darden, T.; Pedersen, L. G. A Finite Field Method for Calculating Molecular Polarizability Tensors for Arbitrary Multipole Rank. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32* (15), 3283–3295.
- (30) Scuseria, G. E.; Schaefer, H. F., III A New Implementation of the Full CCSDT Model for Molecular Electronic Structure. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 382–386.
- (31) Kucharski, S. A.; Bartlett, R. J. The Coupled-Cluster Single, Double, Triple and Quadruple Excitation Method. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4282–4288.
- (32) Sousa, S. F.; Fernandes, P. A.; Ramos, M. J. General Performance of Density Functionals. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10439–10452.
- (33) Hait, D.; Head-Gordon, M. How accurate are static polarizability predictions from density functional theory? An assessment over 132 species at equilibrium geometry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 19800–19810.
- (34) Wu, T.; Kalugina, Y. N.; Thakkar, A. J. Choosing a density functional for static molecular polarizabilities. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *635*, 257–261.
- (35) Polestshuk, P. M. Ad hoc methods for accurate determination of Bader's atomic boundary. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 054108.
- (36) Ernst, M.; Dos Santos, L. H. R.; Macchi, P. Optical properties of metal-organic networks from distributed atomic polarizabilities. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 7339–7346.
- (37) McCrone, W. C.; Hites, R. Crystallographic Data. 78. Succinic Acid I (Butanedioic Acid). *Anal. Chem.* **1954**, *26*, 422.
- (38) Jayatilaka, D.; Munshi, P.; Turner, M. J.; Howard, J. A. K.; Spackman, M. A. Refractive indices for molecular crystals from the response of X-ray constrained Hartree-Fock wavefunctions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7209–7218.
- (39) Wu, K.; Snijders, J. G.; Lin, C. Reinvestigation of Hydrogen Bond Effects on the Polarizability and Hyperpolarizability of Urea Molecular Clusters. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8954–8958.
- (40) Dunmur, D. A. The local electric field in anisotropic molecular crystals. *Mol. Phys.* **1972**, *23*, 109–115.
- (41) Reis, H.; Raptis, S.; Papadopoulos, M. G.; Janssen, R. H. C.; Theodorou, D. N.; Munn, R. W. Calculation of macroscopic first- and third-order optical susceptibilities for the benzene crystal. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 384–390.
- (42) Spackman, M. A.; Munshi, P.; Jayatilaka, D. The use of dipole lattice sums to estimate electric fields and dipole moment enhancement in molecular crystals. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *443*, 87–91.
- (43) Applequist, J.; Carl, J. R.; Fung, K. An Atom Dipole Interaction Model for Molecular Polarizability. Application to Polyatomic Molecules and Determination of Atom Polarizabilities. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2952–2960.
- (44) Guillaume, M.; Champagne, B. Modeling the electric field third-order nonlinear responses of an infinite aggregate of hexatriene chains using the electrostatic interaction model. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3284–3289.
- (45) Mkadmh, A. M.; Hinchliffe, A.; Abu-Awwad, F. M. Atom additive model based on dipole field tensor to compute static average molecular dipole polarizabilities. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2009**, *901*, 9–17.
- (46) Guillaume, M.; Champagne, B.; Bégué, D.; Pouchan, C. Electrostatic interaction schemes for evaluating the polarizability of silicon clusters. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 134715.
- (47) Jabluszewska, A.; Krawczuk, A.; Dos Santos, L. H. R.; Macchi, P. Accurate Modelling of Group Electrostatic Potential and Distributed Polarizability in Dipeptides. *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 2155–2165.
- (48) Kalugina, Y. N.; Buldakov, M. A.; Cherepanov, V. N. Static Hyperpolarizability of the Van Der Waals Complex $CH_4 - N_2$. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 2544–2553.

Accurate Atom–Dipole Interaction Model for Prediction of Electro-optical Properties: From van der Waals Aggregates to Covalently Bonded Clusters

Raphael F. Ligorio, Anna Krawczuk, and Leonardo H. R. Dos Santos*

 Cite This: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c02475>

 Read Online

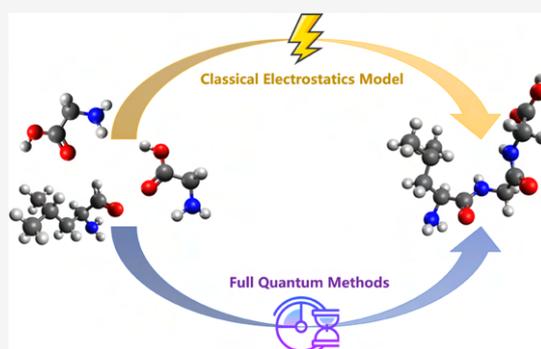
ACCESS |

 Metrics & More

 Article Recommendations

 Supporting Information

ABSTRACT: This work aims at the accurate estimation of the electro-optical properties of atoms and functional groups in organic crystals. A better understanding of the nature of building blocks and the way they interact with each other enables more efficient prediction of self-assembly, and thus physical properties in condensed matter. We propose a modified version of an atom–dipole interaction model that is based on atomic dipole moments calculated from the quantum theory of atoms in molecules. The method is very reliable for the prediction of various optical and electric properties in diverse chemical environments, ranging from hydrocarbon molecules bonded by dispersive interactions to polar rings connected by hydrogen bonds, or even polymeric structures whose monomers are covalently linked. Distributed polarizabilities and electrostatic potentials are compared to those obtained using a complete quantum-mechanical approach on finite-size aggregates. Our electrostatic approximation recovers isotropic polarizabilities with an accuracy of ca. 5 au and electrostatic potentials of ca. 0.05 au, even in the worst-case scenario in which polarization and charge-transfer effects are large. Functional groups are highly exportable, estimating the properties of small peptides and polyaromatics with a maximum deviation as low as ca. 15%.



INTRODUCTION

Atomic or functional-group dipole moments and distributed polarizabilities are examples of quite transferable electro-optical properties among a series of molecular or polymeric materials that are at least similar, provided that a suitable partitioning scheme is chosen.^{1–4} Aiming at the guidance of synthetic chemists through the design and optimization of organic optical materials, one of the current challenges in the field of theoretical linear and nonlinear optics is to accurately distinguish, among a variety of functional groups, those that act as the source of a given macroscopic property from those that exert only marginal effects. This would yield a database containing the most prominent atoms or groups for a particular optical behavior⁵ available to materials engineers just to build compounds. Some of us have already proposed algorithms to extract representative dipole moments and polarizabilities for organic functional groups.⁶ Despite being highly transferable and robust, these schemes still do not take into account intermolecular interaction effects ubiquitous in this kind of material.

The majority of optical devices use materials in the solid state, particularly in crystalline phases.^{7–9} While building blocks could be extracted from very accurate gas-phase molecular simulations, their properties are only representative of the bulk when the chemical environment is properly taken

into account.¹⁰ For the case of molecular materials, this necessarily implies the prominence of intermolecular interactions. The best way to estimate the solid is using calculations under periodic boundary conditions. However, the limited amount of electronic correlation introduced often hampers accurate predictions. An alternative to account for the crystal field is to simulate finite molecular aggregates, as well as to extract the electronic density of the central molecule as an estimation of the entire crystal, even though results could be highly dependent on the size and shape of the chosen clusters.¹¹

Since intermolecular contacts are usually much weaker than the more covalent intramolecular ones, semiempirical approaches, typically based on classical electrostatics, have emerged to estimate the optical behavior of the material from gas-phase calculations in a kind of perturbed local-field correction.^{12–16} All of these methods are ultimately based on the fact that the electric field experienced by a molecule in a

Received: March 18, 2021

Revised: April 20, 2021

crystal possesses additive contributions from any eventual externally applied field and from the field generated by all neighboring dipoles within the lattice, but they certainly vary in efficiency and accuracy.¹⁷ On the one hand, most of these implementations do not explicitly treat atoms or functional groups but tend to reduce entire molecules to point dipoles. On the other hand, they have been mostly applied to systems whose counterparts are connected only by the weakest versions of noncovalent bonds, namely, dispersive interactions. In particular, one of the most successful implementations is known as the atom–dipole interaction model (ADIM), which is characterized by a dipole field tensor whose components depend on each interacting pair of the unit cell.¹⁸ We have built a modified version of ADIM that uses a distributed atomic or functional-group implementation instead of the more traditional one in which an entire molecule is treated as a point dipole.¹¹ While the correctness of both versions to reproduce the crystal field due to long-range interactions is doubtless, their ability to mimic polarization and charge-transfer effects due to the closest interaction sphere remained to be better understood, particularly for the cases where relatively strong intermolecular interactions are present.

In this work, we studied molecular aggregates of butane, benzene, pyridazine, and 1,3- or 1,4-nitrophenol, which cover a larger variety of intermolecular forces, ranging from van der Waals dispersive interactions to classical hydrogen bonds. Additionally, a polyaromatic system and a tripeptide have been investigated to understand the ability of our approach to recover the electro-optical properties of organic polymers and proteins, where building blocks are connected by covalent bonds, rather than by fairly electrostatic interactions.

THEORETICAL METHODS

Atomic coordinates of butane, benzene, pyridazine, 1,3-nitrophenol, 1,4-nitrophenol, 9,10-bis(phenylethynyl)-anthracene, and L-leucylglycylglycine were retrieved from the Cambridge Structural Database (CSD refcodes: DUCKOB04, BENZEN11, VOJBEB01, MNPHOL03, NITPOL04, LEP-PIF02, and IDOTAY, respectively). Coordinates were kept frozen in all calculations, and the H-atom positions were corrected to mean values obtained by neutron diffraction.¹⁹ Calculations on the tripeptide considered the neutral form instead of the zwitterion. Atomic coordinates are available in the Supporting Information (Tables S1–S25).

Quantum-Mechanical Calculations. Electronic structure calculations were carried out for isolated molecules and their aggregates using Gaussian 16²⁰ at the M06-HF/aug-cc-pVDZ level of theory. As demonstrated before,¹¹ the family of hybrid functionals M06²¹ is very accurate to estimate atomic and molecular distributed polarizabilities with respect to benchmarks at the CCSD correlation level. Electronic densities were partitioned using AIMAll²² by means of the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM). Among a variety of partitioning models,^{23–27} QTAIM is particularly useful for developing new materials since it provides unique atomic boundaries, dipole moments independent of the origin,²⁸ and good exportability of atoms and functional groups.¹⁶ We have used PolaBer²⁹ to compute atomic and functional-group polarizability tensors.

The dipole moment of an atomic basin (Ω) is defined as the sum of two components. $\mu_p(\Omega)$ is a polarization term obtained from the integration of the electronic density over the basin volume, and $\mu_c(\Omega)$ accounts for charge translation among the basins

$$\begin{aligned}\mu(\Omega) &= \mu_p(\Omega) + \mu_c(\Omega) \\ &= -\int_{\Omega} [r - R_{\Omega}] \rho(r) dr + [R_{\Omega} - R_0] q(\Omega)\end{aligned}\quad (1)$$

where $q(\Omega)$ is the charge of the basin, R_{Ω} is the position vector of Ω , and R_0 is the arbitrary origin of the coordinate system. The charge-translation term is converted into an origin-independent contribution, which makes the properties transferable among relatively different systems²⁸

$$\mu_c(\Omega) = \sum_{\Lambda} q(\Omega|\Lambda) [R_{\text{BCP}} - R_{\Omega}]\quad (2)$$

$q(\Omega|\Lambda)$ is the charge induced into Ω by its bond to Λ , R_{BCP} is the position of the bond critical point connecting nuclei Ω and Λ , measured from the arbitrary origin R_0 , and the sum runs over all Λ basins bonded to Ω . Noteworthy, a potential alternative to this approach would be to apply distributed multipole analysis on the molecular or cluster wave functions.^{30,31}

Calculations were performed on the ground state and six excited states, each one generated by the application of a static electric field (0.001 au) along each direction of a Cartesian coordinate system. Polarizability components can be obtained through the numerical derivative of the dipole moment with respect to an externally applied field, provided the perturbation is small enough to guarantee linear response. The $\alpha_{ij}(\Omega)$ component of the tensor becomes

$$\alpha_{ij}(\Omega) = \lim_{F_j^{\text{ext}} \rightarrow 0} \frac{\mu_i^{F_j^{\text{ext}}}(\Omega) - \mu_i^0(\Omega)}{F_j^{\text{ext}}}\quad (3)$$

where $\mu_i^{F_j^{\text{ext}}}(\Omega)$ is the dipole component in the i direction calculated with the uniform external field F^{ext} applied along the j direction.

Atomic polarizability tensors can be visualized in the same space as the molecule assuming $1 \text{ \AA}^3 \equiv 1 \text{ \AA}$. A diagonalization of the symmetric tensors defines the eigenvalues with respect to which ellipsoid semiaxes are proportional. A scaling of 0.2 \AA^{-2} is used to reduce the size of ellipsoids for visualization purposes. The isotropic polarizability is calculated as

$$\alpha_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33})\quad (4)$$

and its anisotropy is estimated as

$$\Delta\alpha = \left\{ \frac{1}{2} [3\text{Tr}(\alpha^2) - (\text{Tr}\alpha)^2] \right\}^{1/2}\quad (5)$$

Atom–Dipole Interaction Model. Some electrostatic models^{12–14} have been proposed to study interactions in molecular crystals. From the molecular dipole obtained in gas phase, one can simulate crystal field effects at least partially, as such models do not take into account electronic density polarization due to the environment. Despite its nomenclature, the scheme known as atom–dipole interaction model (ADIM)^{15,17,18} is usually based on the replacement of entire neighboring molecules (not atoms) by a series of molecular dipoles. In our alternative implementation, the electric field felt by each atomic basin has an additive contribution of the externally applied field and the one generated by the set of dipoles from each other basin in the lattice (atoms within the same molecule do not perturb each other, since such

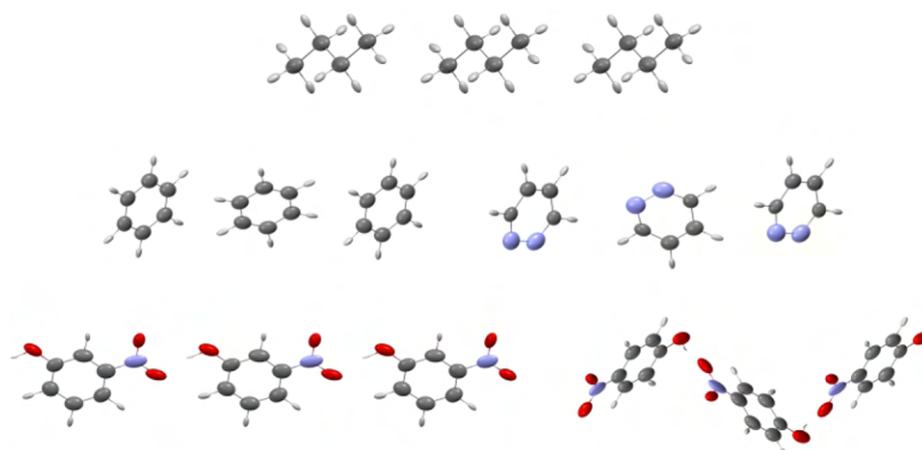


Figure 1. Atomic polarizability tensors for three-molecule aggregates calculated at the M06-HF/aug-cc-pVDZ level of theory.

disturbance is already taken into account in the quantum-mechanical calculations)

$$F_i^{\Omega} = F_i^{\text{ext}} - \sum_{\Lambda \neq \Omega} \sum_j T_{ij}^{\Omega\Lambda} \mu_j^{\Lambda} \quad (6)$$

$T_{ij}^{\Omega\Lambda}$ is the ij component of the dipole field tensor between the atomic basins Ω and Λ

$$T^{\Omega\Lambda} = \frac{-3}{r_{\Omega\Lambda}^5} \begin{pmatrix} x_{\Omega\Lambda}^2 - \frac{r_{\Omega\Lambda}^2}{3} & x_{\Omega\Lambda} y_{\Omega\Lambda} & x_{\Omega\Lambda} z_{\Omega\Lambda} \\ x_{\Omega\Lambda} y_{\Omega\Lambda} & y_{\Omega\Lambda}^2 - \frac{r_{\Omega\Lambda}^2}{3} & y_{\Omega\Lambda} z_{\Omega\Lambda} \\ x_{\Omega\Lambda} z_{\Omega\Lambda} & y_{\Omega\Lambda} z_{\Omega\Lambda} & z_{\Omega\Lambda}^2 - \frac{r_{\Omega\Lambda}^2}{3} \end{pmatrix} \quad (7)$$

$x_{\Omega\Lambda} = (x_{\Omega} - x_{\Lambda})$ is the difference in the Cartesian x coordinate between the basins Ω and Λ , and $r_{\Omega\Lambda}$ is the associated interatomic distance. From the total electric field and the original polarizability tensors, we can recalculate dipole moments

$$\mu_j^{\Omega} = \mu_j^0 + \alpha_{ij}(\Omega) \left(F_i^{\text{ext}} - \sum_{\Lambda \neq \Omega} \sum_j T_{ij}^{\Omega\Lambda} \mu_j^{\Lambda} \right) \quad (8)$$

and then, polarizabilities in a more accurate way. Iterative cycles are very efficient on reaching the convergence criterion of 10^{-4} au for the magnitude of the aggregate dipole moment (see Tables S26–S29 in the Supporting Information).

From the distributed atomic moments, we also calculated electrostatic potentials for the atomic basins as

$$V(\mathbf{r}; \Omega) = \frac{\boldsymbol{\mu}(\Omega) \cdot \mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3} \quad (9)$$

in which \mathbf{r} is a position vector at any point in space. Given the additivity of QTAIM, the summation of $V(\mathbf{r}; \Omega)$ over all basins provides the molecular electrostatic potential mapping.³² Since the electric properties estimated from ADIM show good correspondence with those calculated from quantum mechanics on the aggregates, it reveals itself as an interesting method to estimate changes in electrostatic potentials caused by disturbances on neighboring atoms.

RESULTS AND DISCUSSION

To understand the effects of intermolecular interactions on atomic moments, polarizabilities, and electrostatic potentials of the central molecule in a finite aggregate, we have considered linear clusters of butane, benzene, pyridazine, and 1,3- or 1,4-nitrophenol. Butane molecules interact with each other only by dispersion contacts. Benzene molecules may additionally show some amount of very weak C–H $\cdots\pi$ interactions rather than π – π stacking because adjacent ring planes are perpendicular to one another in the *Pbca* phase. Pyridazine rings are mainly linked by weak C – H \cdots N bonds. Finally, aggregates of 1,3- and 1,4-nitrophenol show moderate to strong O – H \cdots O hydrogen bonds, and in the first case, they are also bifurcated. Molecular clusters can be seen in Figure 1, along with their distributed polarizabilities. It was verified that calculations on largely anisotropic clusters often result in unrealistic electro-optical properties mainly due to failures associated with the challenging process of determining QTAIM zero-flux boundaries.^{33,34} On the other hand, we have demonstrated that environmental effects can be accurately recovered from linear clusters as they already feature the most important sources of polarization and charge transfer on the central molecule due to vicinity.¹¹

Table 1 shows dipole moments, polarizabilities, and molecular volumes for each system calculated in isolation and as the central repetition unit of the aggregates. QTAIM denotes values obtained for the central molecule by directly partitioning the cluster electronic densities, whereas ADIM refers to estimations from our atom–dipole interaction scheme. Volumes for the central molecule in the aggregates do not differ more than 2% from those in isolation, thus emphasizing that any potential size effects, which would hamper a fair comparison between properties estimated for a single molecule and those coming from partitioning the aggregates, are not of relevance. Isotropic polarizabilities for butane, benzene, and pyridazine do not increase significantly on moving from the isolated situation to the interacting one, confirming that electronic polarization and charge transfer do not remarkably affect this property when only the weakest intermolecular interactions take place. On the contrary, the anisotropy of the polarizability tensor responds more significantly to environmental effects, showing the importance of the crystalline neighborhood toward prediction of the linear optical behavior, in particular birefringence, even in the cases

Table 1. Dipole Moment and Diagonalized Polarizability Tensor Components (in au) for Each Molecule in Isolation and as the Central Unit in the Corresponding Aggregate, Calculated at the M06-HF/aug-cc-pVDZ Level of Theory^a

	μ_x	μ_y	μ_z	volume	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	$\Delta\alpha$
Butane									
isolated	0.00	0.00	0.00	756.2	47.7	49.8	60.6	52.7	12.0
ADIM	0.00	0.00	0.00		45.7	47.8	67.8	53.8	21.2
QTAIM	0.00	0.00	0.00	759.7	45.7	48.0	68.0	53.9	21.2
Benzene									
isolated	0.00	0.00	0.00	802.4	44.0	77.3	80.1	67.1	34.8
ADIM	0.00	0.00	0.00		40.7	67.1	93.4	67.0	45.6
QTAIM	0.00	0.00	0.00	801.3	40.5	69.5	98.0	69.3	49.8
Pyridazine									
isolated	0.66	0.87	-1.42	721.1	37.0	65.2	69.7	57.3	30.6
ADIM	0.81	0.99	-1.59		34.4	59.1	79.5	57.7	39.1
QTAIM	0.80	1.00	-1.52	726.1	33.9	59.7	82.4	58.7	42.0
1,3-Nitrophenol									
isolated	0.97	0.67	-2.18	1074.5	52.2	103.5	116.6	90.8	59.0
ADIM	0.89	0.63	-3.02		49.1	93.5	143.5	95.4	81.8
QTAIM	0.86	0.61	-3.15	1053.6	49.5	96.0	148.8	98.1	86.1
1,4-Nitrophenol									
isolated	1.51	-0.53	1.42	1064.4	51.3	97.4	122.6	90.4	62.7
ADIM	1.98	-0.69	1.99		51.5	88.2	141.5	93.7	78.4
QTAIM	2.00	-0.75	2.11	1043.7	47.5	93.2	154.3	98.3	92.8

^aMolecular volume (also in au) is defined using a 0.001 au density isosurface.

where only the weakest types of intermolecular interactions are present. The situation is different in the crystals of nitrophenol, which feature the strongest intermolecular contacts. The isotropic polarizability increases by roughly 8% when the closest environment is taken into account, despite the small volume reduction (which makes the central molecule harder). Its anisotropy increases by almost 50%, proving that crystal field effects are not only important but also crucial in these cases if accurate predictions are aimed. As confirmed by the atomic and functional-group analysis (see Tables S1–S15 in the Supporting Information), these observations can be extended to the molecular building blocks and are also exportable to larger, more structurally isotropic clusters (see Figures S1–S2 and Tables S22–S25 in the Supporting Information).

The performance of ADIM with respect to the QTAIM reference, in which the properties were calculated from the extraction of the central molecule of each aggregate, can be better appreciated in Figure 2. ADIM performs extremely well on estimating the principal tensor components of butane, with a percent deviation from the QTAIM reference of less than 1%. It is also very accurate for benzene and pyridazine, whose polarizability components deviate from QTAIM by less than 5%. This is of course accompanied by highly reproducible isotropic polarizabilities and their anisotropies. To a less extent, the electrostatic approach is also accurate in the cases of nitrophenol aggregates, in which deviations from the benchmark are within 5–10%, despite the presence of considerably stronger and directional intermolecular contacts. These interactions are similar in both 1,3- and 1,4-clusters, but properties of the 1,3-nitrophenol aggregate are slightly better estimated from ADIM than those of the 1,4-version. This fact has already been observed for larger aggregates of carboxylic acids¹¹ and may have to do with the efficiency of the crystal packing. The periodic environment around a molecule of 1,3-nitrophenol could be such that electronic polarization and/or charge-transfer effects from the vicinity in one functional group

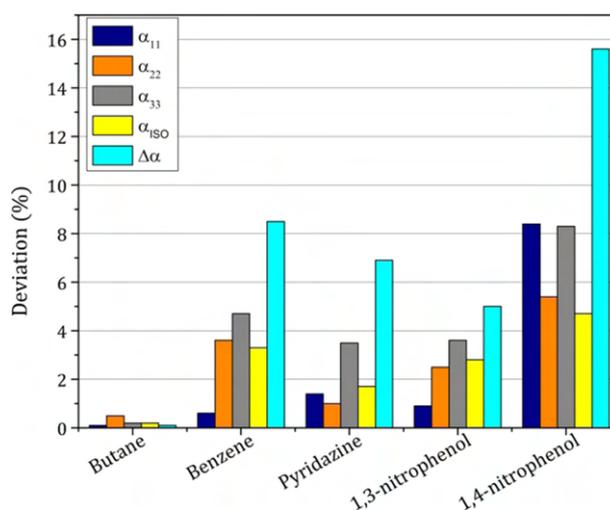


Figure 2. Percent deviation of polarizability components estimated from ADIM with respect to those calculated from a complete quantum-mechanical treatment of each aggregate followed by QTAIM extraction of the central molecule.

are at least partially compensated by another, in a way that the central molecule retains more or less its density as one would have seen in isolation. In fact, the magnitudes of the molecular dipole moment calculated in isolation, using ADIM and from QTAIM extraction on the cluster, are all closer for 1,3-nitrophenol (highest value: 3.32 au; lowest value: 2.48 au) than for 1,4-nitrophenol (highest value: 3.77 au; lowest value: 2.13 au), thus emphasizing that crystal field effects are more pronounced in the latter situation. Such results also help in reinforcing that the most important drawbacks of ADIM reside in the absence of polarization and its associated charge transfer, which means lack of quantum effects provided by orbital overlapping. Nevertheless, the procedure is still efficient for

estimating polarizabilities of molecules in aggregates from single-molecule simulations when dipole moments are in the range of those typically found in molecular crystals.

Figure 3 compares electrostatic potential maps calculated at the M06-HF/aug-cc-pVDZ level of theory for a single

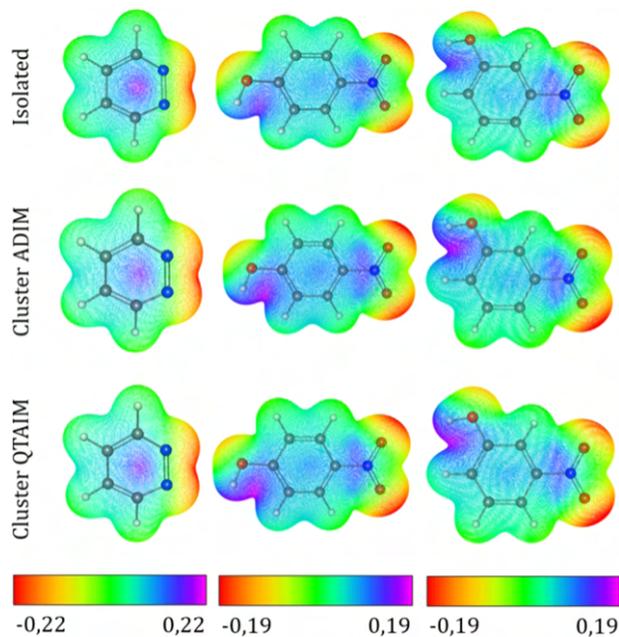


Figure 3. Electrostatic potential maps (in au) plotted over a 0.01 au isodensity surface for molecules in isolation, estimated using the distributed dipole moments from ADIM and extracted from the central molecule in each aggregate (QTAIM).

molecule of pyridazine, and 1,3- or 1,4-nitrophenol with the ones extracted from the central molecule of our clusters and with those coming from the atomic dipole moments estimated from ADIM. It is easy to see that ADIM is accurate enough to be used in good estimations of molecular electrostatic potentials, with deviations from the QTAIM values smaller than 0.05 au. Generally, crystal field effects remarkably affect the nitrogen atoms of pyridazine as well as the hydroxyl and nitro groups of nitrophenol molecules. Regions around hydrogen atoms typically become more positive on going from the single-molecule simulation to the aggregated one, but this is more pronounced for the H atom in the hydroxyl group of nitrophenol, as a consequence of the stronger hydrogen bonds established with the environment. Oxygen and nitrogen atoms, on the other hand, being good hydrogen-bond acceptors, are associated with more negative regions when effects due to molecular vicinity are taken into account. This mapping also confirms that the perturbation of the neighborhood is more intense in 1,4-nitrophenol than in 1,3-nitrophenol, because in the former case, effects can readily be seen also in the aromatic ring, which differs more significantly from the single-molecule situation than the ring of 1,3-nitrophenol.

To evaluate the effectiveness of ADIM to reconstruct the properties of larger, covalently bonded organic polymers or biomacromolecules, we have selected the crystal structures of bis(phenylethynyl)anthracene and L-leucylglycylglycine as prototypical systems. In a hypothetical scenario, one could think of each of these molecules as built from a set of three

building blocks (see Figure 4). Thus, in the former case, one anthracene and two toluene fragments would be properly connected by C(sp)–C(sp) bonds, whereas in the latter case, three amino acid residuals would be linked via peptide bonds. In such examples, ADIM consists in a perturbation of each atom in a molecular building block due to the set of atoms present in all of the other connected fragments. When going from the three-molecule situation to the one in which the units are covalently bonded, there is of course a significant change in the polarizability of the atoms directly linking the building blocks. This is remarkable for the polyaromatic system, making the tensor of the sp-hybridized carbon atoms much larger (on average, the isotropic polarizability increases almost 3 times, going roughly from 6 to 18 au) and more anisotropic (the anisotropy of the polarizability tensor increases almost 8 times, from 5 to 39 au), with the largest component along the bond axis. Still, for the C(sp) atoms, ADIM partially recovers both the isotropic polarizability and its anisotropy, with percent deviations of 29 and 37%, respectively, having the ab initio estimation on the whole molecule as a reference. For the tripeptide, where the structure is intrinsically less anisotropic, ADIM performs better. When the peptide connection is made, carbon and nitrogen ellipsoids change the orientation with respect to the bond axes. For the glycyl–glycyl peptide bond, the isotropic polarizability of the carbon atom estimated from ADIM is the same (5.4 au) as that calculated on the entire tripeptide, whereas its anisotropy is 10.1 au for ADIM but 6.2 au for the benchmark. For nitrogen atom, ADIM is practically perfect, showing no significant deviation on either isotropic or anisotropic values. The covalent extension of the systems also produces some polarization effects more distant from where connections are formed. This is particularly evident for the aromatic rings, but can be noticed on methyl groups as well. Such effects are not entirely neglected by the ADIM approach, but they are recovered with less intensity.

Molecular dipole moments and polarizabilities are summarized in Table 2. Principal tensor components can be compared in Figure 5. Noteworthy, the accuracy of ADIM for estimating molecular quantities is higher than that for the atomic counterparts, but still depends on the amount of polarization and charge transfer among the functional groups. As anticipated in the previous paragraph, polarization seems particularly important for polyaromatics, mainly in view of electronic delocalization, which can facilitate a given electron flux upon action of an electric field. The structural anisotropy of the system, which concentrates the electronic density in a plane, makes it even more important. For these reasons, the largest component of the molecular polarizability tensor is not well reproduced by ADIM, while the other two are much more accurately predicted. The molecular isotropic polarizability is not very different from the one calculated from first principles, but its anisotropy varies more considerably. Being a potential candidate for synthesizing organic high-refractive-index polymers,⁹ bis(phenylethynyl)anthracene emphasizes the drawbacks of ADIM for this kind of application. A one-dimensional chain is virtually infinitesimally anisotropic, so ADIM would fail even more on providing very accurate estimates on the polarizability along the extended direction. On the other hand, it can still be useful as a first rapid procedure for screening between a series of candidate monomeric units, as to select the most efficient one for synthesis. Nevertheless, the electrostatic method is significantly more accurate for the tripeptide. ADIM underestimates the largest component of the dipole moment

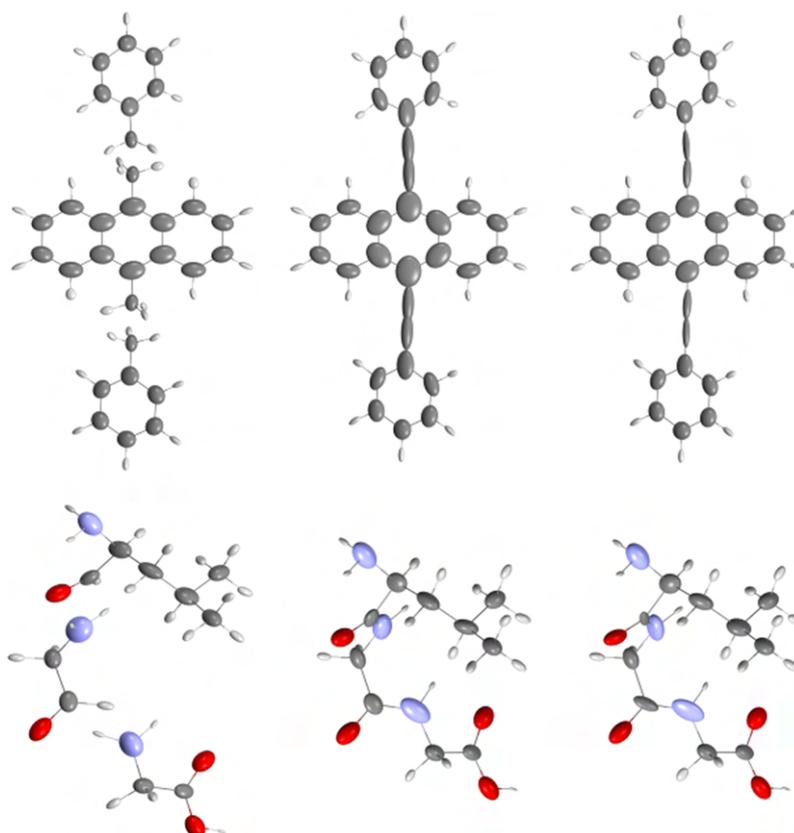


Figure 4. Atomic distributed polarizabilities for bis(phenylethynyl)anthracene and L-leucylglycylglycine. Left: fragments used to build the molecules; middle: M06-HF/aug-cc-pVDZ calculation on the entire system; and right: ADIM estimation from residuals.

Table 2. Dipole Moments and Diagonalized Polarizability Tensor Components (in au) for the Sum of Isolated Residual Fragments and for the Entire Molecules Calculated at the M06-HF/aug-cc-pVDZ Level of Theory^a

	μ_x	μ_y	μ_z	volume	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{iso}	$\Delta\alpha$
Polyaromatic									
no interaction	0.00	-0.04	0.01	3208.8	192.6	367.8	424.9	328.4	209.7
ADIM	-0.01	-0.04	0.01		173.8	388.8	508.6	357.1	293.8
QTAIM	0.00	0.04	0.00	3369.9	186.3	402.6	669.3	419.4	419.0
Tripeptide									
no interaction	-1.31	-0.50	1.03	2265.8	145.0	168.6	170.6	161.4	24.7
ADIM	-1.35	-0.88	1.62		134.8	155.2	190.6	160.2	49.0
QTAIM	-1.46	-0.88	1.88	2138.7	138.8	155.7	181.3	158.6	37.1

^aMolecular volume (also in au) is defined using a 0.001 au density isosurface.

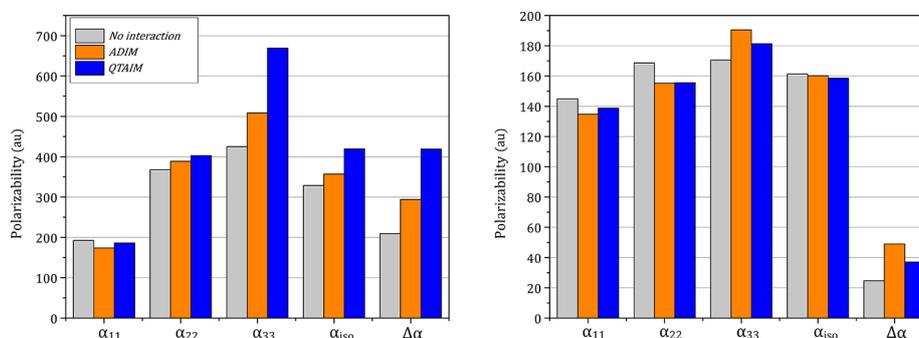


Figure 5. Principal components of molecular polarizability tensors of bis(phenylethynyl)anthracene (left) and L-leucylglycylglycine (right).

vector by only 14%, which results in all principal components of the molecular polarizability tensor being reproduced within an accuracy of 5%. The isotropic polarizability of the tripeptide is exactly estimated, and its anisotropy is overestimated by 32%. These results make the ADIM scheme promising for the estimation of optical properties not only in proteins but also in other biomacromolecules. The electrostatic potential maps shown in Figure 6 confirm it by proving that the one calculated

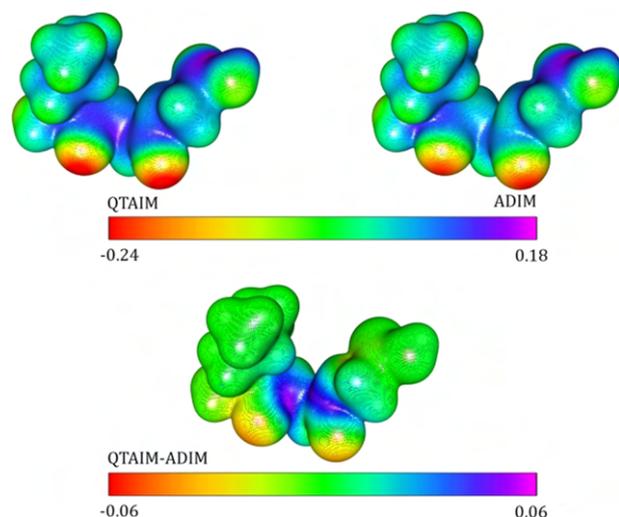


Figure 6. Electrostatic potential maps (in au) plotted over a 0.01 au isodensity surface for L-leucylglycylglycine calculated from ADIM and from QTAIM on the tripeptide. The difference ADIM-QTAIM emphasizes that the largest deviations occur for the peptide link.

using the entire tripeptide almost exactly resembled that by ADIM, with an absolute error of the order of 0.05 au. Such a deviation is concentrated in the peptide bond regions, whereas the terminal functional groups are exactly reproduced, thus providing a very accurate picture for describing intra- and intermolecular weaker interactions in biomolecules, possibly protein folding.

To conclude, we note that when the distance between two atomic basins is small, as for covalently bonded residuals, the components of the tensor T tend to increase. In some cases, this could cause an overestimation of the polarizabilities by ADIM. To avoid this artifact, the interaction between induced dipoles may be damped by modifying the tensor T , for example, by using Thole functions.^{35,36}

CONCLUSIONS

In this work, we analyzed how an efficient, yet sufficiently accurate model based on electrostatic interactions can be applied to predict perturbation effects on the electro-optical properties of molecules due to chemical crystalline environment. We seek to better understand the applicability of this model to various types of interactions as well as the salient factors that may lead to deviations compared to a quantum-mechanical calculation on the entire molecular system. The proposed scheme helps to better understand why bonds with similar structural features and strength, such as the strong hydrogen bonds in 1,3- or 1,4-nitrophenol aggregates, show slightly different optical behavior, reinforcing the importance of crystal packing. Molecular dipole moments and polarizabilities are reproduced within a deviation range not larger

than 5–10%, thus proving the adequateness of ADIM, despite the strength of the main interactions, which ensemble the molecules together.

For weaker interactions, such as the van der Waals interactions present in butane and benzene, or the dipole–dipole interactions in pyridazine, ADIM is even more accurate, with errors smaller than 5%. This fact further emphasizes the ability of the approach to mimic the weakest intermolecular interactions, as they can be fairly described from electrostatics, at least in an empirical manner. The case of stronger covalent bonds in polyaromatics and peptides is special because ADIM may not be so accurate, depending on the amount of polarization and charge-transfer effects induced by the covalent links on the functional groups of the extended systems. These features may eventually be facilitated also by molecular geometry of the polymeric units and their ability to delocalize electronic density. Despite all of these drawbacks, when applied to a tripeptide, the approach shows errors in the individual components of the polarizability tensor smaller than 5%, and it is also very accurate to predict electrostatic potentials, with errors in the order of 0.05 au. Thus, ADIM seems very promising to quantitatively estimate the optical properties of biomacromolecules, a field where correlated quantum-mechanical calculations are often out of reach and where clustering fragments without allowing them interact, in a kind of additive but unperturbed approach, is simply not enough.³⁷ Testing the extension of ADIM to larger biomolecules is the next step of our work.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpca.1c02475>.

Atomic coordinates for all compounds (Tables S1–S21), results on a few larger aggregates (Figures S1 and S2 and Tables S22–S25), atomic dipole moments and polarizabilities calculated from all aggregates and molecules (Tables S1–S21), iterative convergence of dipole moments in ADIM (Tables S26–S29), L-leucylglycylglycine seen from the YZ plane (Figure S3), and electrostatic potential maps for bis-(phenylethynyl)anthracene (Figure S4) (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Leonardo H. R. Dos Santos – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil; orcid.org/0000-0002-1418-5048; Email: leonardohrs@ufmg.br

Authors

Raphael F. Ligorio – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

Anna Krawczuk – Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen, D-37077 Göttingen, Germany; Faculty of Chemistry, Jagiellonian University in Krakow, 30-387 Krakow, Poland

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jpca.1c02475>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by the Brazilian agency FAPEMIG (project APQ-00229-18) and by the Polish PL-Grid Infrastructure. R.F.L. thanks CNPq for a graduate scholarship.

REFERENCES

- (1) Bader, R. F. W.; Larouche, A.; Gatti, C.; Carroll, M. T.; MacDougall, P. J.; et al. Properties of atoms in molecules: dipole moments and transferability of properties. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 1142–1152.
- (2) Laidig, K. E.; Bader, R. F. W. Properties of atoms in molecules: Atomic polarizabilities. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 7213–7224.
- (3) Otero, N.; van Alsenoy, C.; Pouchan, C.; Karamanis, P. Hirshfeld-based intrinsic polarizability density representations as a tool to analyze molecular polarizability. *J. Comput. Chem.* **2015**, *36*, 1831–1843.
- (4) Heidar-Zadeh, F.; Ayers, P. W.; Verstraelen, T.; Vinogradov, I.; Vöhringer-Martinez, E.; Bultinck, P. Information-Theoretic Approaches to Atoms-in-Molecules: Hirshfeld Family of Partitioning Schemes. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 4219–4245.
- (5) Heide, E.; Heindl, M.; Dienstl, P.; Schröder, C. Additive polarizabilities of halides in ionic liquids and organic solvents. *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, No. 044302.
- (6) Ernst, M.; dos Santos, L. H. R.; Krawczuk, A.; Macchi, P. *Understanding Intermolecular Interactions in the Solid State: Approaches and Techniques*; Chopra, D., Ed.; The Royal Society of Chemistry: London, 2019; Chapter 7, pp 211–242.
- (7) Ma, H.; Jen, A. K.-Y.; Dalton, L. R. Polymer-Based Optical Waveguides: Materials, Processing and Devices. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1339–1365.
- (8) Zou, S.-J.; Shen, Y.; Xie, F.-M.; Chen, J.-D.; Li, Y.-Q.; Tang, J.-X. Recent advances in organic light-emitting diodes: toward smart lighting and displays. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 788–820.
- (9) Liu, J.; Ueda, M. High refractive index polymers: fundamental research and practical applications. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8907–8919.
- (10) Dos Santos, L. H. R.; Krawczuk, A.; Franco, C. H. J.; Diniz, R. Crystal structure, vibrational frequencies and polarizability distribution in hydrogen-bonded salts of pyromellitic acid. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2020**, *76*, 144–156.
- (11) Ligorio, R. F.; Krawczuk, A.; Santos, L. H. R. Crystal Field Effects on Atomic and Functional-Group Distributed Polarizabilities of Molecular Materials. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 10008–10018.
- (12) Dunmur, D. A. The local electric field in anisotropic molecular crystals. *Mol. Phys.* **1972**, *23*, 109–115.
- (13) Reis, H.; Raptis, S.; Papadopoulos, M. G.; Jansen, R. H. C.; Theodorou, D. N.; Munn, R. W. Calculation of macroscopic first- and third-order optical susceptibilities for the benzene crystal. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 384–390.
- (14) Spackman, M. A.; Munshi, P.; Jayatilaka, D. The use of dipole lattice sums to estimate electric fields and dipole moment enhancement in molecular crystals. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *443*, 87–91.
- (15) Mkadmh, A. M.; Hinchliffe, A.; Abu-Awwad, F. M. Atom additive model based on dipole field tensor to compute static average molecular dipole polarizabilities. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2009**, *901*, 9–17.
- (16) dos Santos, L. H. R.; Krawczuk, A.; Macchi, P. Distributed Atomic Polarizabilities of Amino Acids and their Hydrogen-Bonded Aggregates. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 3285–3298.
- (17) Guillaume, M.; Champagne, B.; Bégué, D.; Pouchan, C. Electrostatic interaction schemes for evaluating the polarizability of silicon clusters. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, No. 134715.
- (18) Guillaume, M.; Champagne, B. Modeling the electric field third-order nonlinear responses of an infinite aggregate of hexatriene chains using the electrostatic interaction model. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3284–3289.
- (19) Allen, F. H.; Bruno, I. J. Bond lengths in organic and metal-organic compounds revisited: X–H bond lengths from neutron diffraction data. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2010**, *66*, 380–386.
- (20) Frisch, M. J.; et al. *Gaussian 16*, Revision C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2016.
- (21) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, non-covalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- (22) Keith, T. A. *AIMAll*, Version 19.10.12; Overland Park KS. aim.tkgristmill.com, 2019.
- (23) Miller, K. J. Additivity Methods in Molecular Polarizability. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8533–8542.
- (24) Stout, J. M.; Dykstra, C. E. A Distributed Model of the Electrical Response of Organic Molecules. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1576–1582.
- (25) Ewig, C. S.; Waldman, M.; Maple, J. R. Ab Initio Atomic Polarizability Sensors for Organic Molecules. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 326–334.
- (26) in het Panhuis, M.; Munn, R. W.; Popelier, P. L. A. Distributed Polarizability Analysis for para-Nitroaniline and meta-Nitroaniline: Functional Group and Charge-Transfer Contributions. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 11479–11486.
- (27) Geldof, D.; Krishtal, A.; Geerlings, P.; van Alsenoy, C. Partitioning of Higher Multipole Polarizabilities: Numerical Evaluation of Transferability. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13096–13103.
- (28) Keith, T. A. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*; Matta, C. F.; Boyd, R. J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2007; Chapter 3, pp 61–94.
- (29) Krawczuk, A.; Pérez, D.; Macchi, P. PolaBer: a program to calculate and visualize distributed atomic polarizabilities based on electron density partitioning. *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47*, 1452–1458.
- (30) Stone, A. J. Distributed Multipole Analysis: Stability for Large Basis Sets. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 1128–1132.
- (31) Misquitta, A. J.; Stone, A. J. Distributed polarizabilities obtained using a constrained density-fitting algorithm. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, No. 024111.
- (32) Jabłuszewska, A.; Krawczuk, A.; Dos Santos, L. H. R.; Macchi, P. Accurate Modelling of Group Electrostatic Potential and Distributed Polarizability in Dipeptides. *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 2155–2165.
- (33) Polestshuk, P. M. Ad hoc methods for accurate determination of Bader's atomic boundary. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, No. 054108.
- (34) Ernst, M.; Dos Santos, L. H. R.; Macchi, P. Optical properties of metal-organic networks from distributed atomic polarizabilities. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 7339–7346.
- (35) Thole, B. T. Molecular Polarizabilities Calculated With a Modified Dipole Interaction. *Chem. Phys.* **1981**, *59*, 341–350.
- (36) Gu, Y.; Yan, T. Thole Model for Ionic Liquid Polarizability. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 219–227.
- (37) Dos Santos, L. H. R.; Macchi, P. The Role of Hydrogen Bond in Designing Molecular Optical Materials. *Crystals* **2016**, *6*, 43.