



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**BRUNO POTI E SILVA**

**CRISTAIS/MOLÉCULAS DE FÁRMACOS: UMA DESCRIÇÃO VIA TEORIA DO  
FUNCIONAL DA DENSIDADE**

**FORTALEZA**

**2019**

BRUNO POTI E SILVA

CRISTAIS/MOLÉCULAS DE FÁRMACOS: UMA DESCRIÇÃO VIA TEORIA DO  
FUNCIONAL DA DENSIDADE

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.  
Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Valder Nogueira Freire  
Coorientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

S578c Silva, Bruno Poti e.

Cristais/moléculas de fármacos : uma descrição via teoria do funcional da densidade /  
Bruno Poti e Silva. – 2019.  
212 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2019.

Orientação: Prof. Dr. Valder Nogueira Freire .  
Coorientação: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.

1. DFT. 2. Cristais moleculares. 3. Estrutura eletrônica. I. Título.

CDD 660

---

BRUNO POTI E SILVA

CRISTAIS/MOLÉCULAS DE FÁRMACOS: UMA DESCRIÇÃO VIA TEORIA DO  
FUNCIONAL DA DENSIDADE

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Aprovada em: 22/07/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Valder Nogueira Freire (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antoninho Valentini  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Franciné Maia  
Universidade Federal do Semi-Árido (UFERSA)

Prof. Dr. Ewerton W. S. Caetano  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Aos meus pais e familiares.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à toda minha família, em especial minha mãe Jacira Maria Poti, minha irmã Leonora Poti, aos meus avós paternos Francisco de Brito Poti e Maria Marta Poti, meus irmãos de criação Rafael Poti, Iolanda Barreira e Luciano Barreira que contribuíram de maneira primordial para meu desenvolvimento pessoal. Agradeço à minha tia Ana Lúcia por todo o apoio e amor materno que têm me dado durante toda minha caminhada.

Agradeço imensamente meu orientador Prof. Dr. Valder Nogueira Freire, que apesar de inúmeras discussões, contribuiu de forma significativa para meu amadurecimento profissional, crítico e pessoal. Agradeço profundamente meus professores, que serviram de exemplo nessa longa jornada, em especial o professor Dr. Ewerton Caetano, Dra. Regina Claudia, Prof. Dr. Antoninho Valentini, Prof. Dr. Pedro de Lima Neto, Prof. Dra. Elisiane Longhinotti, Prof. Dr. Audísio Filho, Prof. Dr. Jackson Rodrigues, Prof. Dr. Ramos Gonçalves, Prof. Dr. Geancarlo Zanatta, dentre muitos outros que não foram citados mais que tiveram grande importância em minha vida e os quais tenho profunda admiração e exemplo.

Ao meu grande amigo Dr. Mauricélio Bezerra, que trabalhou comigo durante seu mestrado e doutorado e que contribuiu para esta tese com o apêndice sobre Teoria do Funcional da Densidade.

Agradeço à todos os meus amigos do meio acadêmico, Thisiania, Eliseu, Tiago Augusto, Bruno Amoni, Miguel Leite, Carlos Andrade, Sara Porto, Edvânio Carmurça, Janaina Sobreira, Rômulo Vieira, Darlan Freitas, Carlos Alberto, e todos os outros que aqui não foram mencionados. Aos meus amigos da vida Filipe Torres, Milton Danziato, Paulo Elias, Paulo Filho, Guilherme, Linka Richellis, Julio Valente, Victor Vasconcelos, Yuri Lavor, Waldir de Paula, Diego Vidal, Isabela Nascimento, Isabela Gondim, Maurício e Marcelo Antonucci, dentre muitos outros aqui não citados.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A Natureza é um enorme jogo de xadrez disputado Por deus, e que temos o privilégio de observar. As regras do jogo são o que chamamos de física fundamental, e compreender essas regras é nossa meta

- Richard P. Feynman

## RESUMO

Cristais moleculares apresentam várias aplicações na ciência e tecnologia, tendo despertado bastante atenção nos recentes anos para o estudo das suas propriedades tanto por métodos teóricos quanto por métodos experimentais. Com o avanço de teorias quânticas que descrevem a estrutura eletrônica de materiais de diversos tipos, tornou-se possível o estudo detalhado do comportamento eletrônico, bem como sua influência sob as propriedades físicas e químicas destes materiais. A teoria de maior sucesso hoje aplicada é a teoria do funcional da densidade (do inglês, DFT). Com base nisto, foram estudadas as propriedades estruturais, eletrônicas e óticas de diversos cristais de fármacos relacionados à anemia falciforme (Hidroxiureia) e esclerose múltipla (Fumarato de dimetila), bem como cristais polimorfos e hidratado do aminoácido glicina. O presente trabalho traz os resultados obtidos para o cristal de hidroxiureia como modelo de um sistema que interage principalmente por ligações de hidrogênio; O Fumarato de dimetila como modelo de sistema que interage via forças de van der Waals; e por fim, os cristais de glicina, que atuam como modelo para descrição da influência do polimorfismo/hidratação nas propriedades de cristais moleculares. A mesma metodologia foi aplicada em todos sistemas. Os estudos foram feitos com base na teoria do funcional da densidade, no qual aplicou-se os funcionais LDA e GGA com e sem a adição de correções de dispersão. De modo geral, foi observado que o funcional que melhor descreve este tipo de sistema (cristal molecular) é o funcional GGA. Os resultados da descrição dos parâmetros de rede por esse funcional, com a adição de correções de dispersão, apresentaram significativa melhoria quando comparados ao funcional puro. Os desvios encontrados, em relação aos parâmetros de rede experimentais, para este funcional, foram inferiores à 2%, com desvios máximos de  $-0.12 \text{ \AA}$  ( $-1.42\%$ ) para o parâmetro de rede  $a$  do cristal da hidroxiureia;  $-0.07 \text{ \AA}$  ( $-1.26\%$ ) para o parâmetro de rede  $b$  do cristal de fumarato de dimetila; e de  $0.047 \text{ \AA}$  ( $0.75\%$ ) para o parâmetro de rede  $b$  do cristal de glicina (forma  $\beta$ ). Os outros cristais da glicina tiveram desvios máximos menores, relativo ao máximo desvio da forma  $\beta$ . Um estudo da influência do tamanho da base utilizada também foi realizado, onde constatou-se que a convergência era alcançada mesmo para menor utilizada (830 eV), para os cristais de fumarato de dimetila e hidroxiureia. Já para os sistemas cristalinos da glicina, esta convergência foi

alcançada utilizando uma base de 850 eV. Após o estudo de convergência, foram calculadas as propriedades eletrônicas e óticas dos cristais em estudo. No geral, os erros dos gaps estimados, em relação aqueles obtidos experimentalmente, ficaram abaixo de 300 meV, após as devidas correções de gap. Este resultado corrobora com erros na estimativa de gaps por meio de DFT, que ficam entre 30 – 100%. Os gaps dos cristais foram calculados também pelo método de correção  $\Delta$ -sol. A diferença do gap predito pelo método  $\Delta$ -sol foi menor que aquele predito por cálculos de DFT.

**Palavras-chave:** DFT. Cristais moleculares. Estrutura eletrônica.

## ABSTRACT

Molecular crystals have several applications in science and technology and have attracted considerable attention in recent years to study the properties of these materials by both theoretical and experimental research. With the advancement of theories describing the electronic structure of materials of various types, it became possible to describe in detail the electronic behavior as well as its influence on the properties of these materials. The most successful theory applied today is the theory of functional density (DFT). Based on this, the structural, electronic and optical properties of various drug crystals related to sickle cell anemia (hydroxyurea) and multiple sclerosis (Dimethyl Fumarate), as well as the crystals, polymorphs and hydrates, of the aminoacid glycine. The present work presents the results obtained for the hydroxyurea crystal as a model, for the system bonded by hydrogen bonds; Dimethyl Fumarate as a model of systems bonded by van der Waals forces; and Glycine, which serve as model for describing the influence of polymorphism/hydration in the properties of molecular crystals. The same methodology was applied to the others systems. The studies were made on the basis of the density functional theory, in which were applied the LDA and GGA, with and without dispersion forces correction. In general, it has been observed that the functional that best describes this type of system, i.e. a molecular crystal, is GGA. The results are improved by adding dispersion corrections to the functional one. The deviations found for this functional were smaller than 2%, with maximum deviation  $-0.12 \text{ \AA}$  ( $-1.72\%$ ) for the  $a$  lattice parameter of the hydroxyurea crystal;  $-0.07 \text{ \AA}$  ( $-1.26\%$ ) for the  $b$  lattice parameter of the dimethyl fumarate crystal; and  $0.047$  ( $0.75\%$ ) for the  $b$  lattice parameter of the glycine crystal ( $\beta$ -form). The other crystals of the glycine had lower maximum deviation, relative to the maximum deviation of  $\beta$ -form. A study of the influence of the size of the base used was also performed, where it was verified that the convergence was reached even in the lowest base used, in the present work the lowest base was of  $830 \text{ eV}$ , for the hydroxyurea and dimethyl fumarate crystals. For the glycine crystal, the convergence was achieved with  $850 \text{ eV}$  basis set. After the convergence study, the electronic and optical properties of the crystals under study were calculated. In general, the errors of the estimated gaps, relative to those obtained experimentally, were below  $300 \text{ meV}$ , after making the gap energy corrections. This result corroborates with errors in the

estimation of gaps by DFT, which are between 30 - 100%. The gaps of the crystals were also calculated by the  $\Delta$ -sol method. The gap difference predicted by the  $\Delta$ -sol method was lower than that predicted by DFT calculations.

**Keywords:** DFT. Molecular crystals. Electronic structure.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Um lagarto consegue andar nas paredes devido a ação das forças de van der Waals que atuam entre a superfície da parede e as suas patas.....	21
Figura 2 –	Sistemas cristalinos estudados pelo autor durante os cursos de mestrado e doutorado.....	28
Figura 3 –	Sistemas cristalinos estudados pelo autor durante os cursos de mestrado e doutorado.....	29
Figura 4 –	Hidroxiureia é um fármaco utilizado no tratamento de doenças falciformes.....	30
Figura 5 –	Possíveis formas na qual a molécula de hidroxiureia pode se rearranjar. (a) forma iminol e (b) forma keto.....	31
Figura 6 –	Representação do ciclo de Krebs.....	34
Figura 7 –	Fumarato de dimetila é utilizado como um fármaco no tratamento de esclerose múltipla.....	35
Figura 8 –	Confôrmeros de menor energia da molécula de Fumarato de dimetila segundo ref. [45].....	36
Figura 9 –	(a) molécula de hidroxiureia, (b) célula unitária do cristal de hidroxiureia, com grupo espacial P21/c, e suas ligações de hidrogênio. (c) Planos moleculares formados ao longo da direção [21-1] e (d) túneis formados pelas moléculas de hidroxiureia na direção [010].....	43
Figura 10 –	Coefficiente de absorção óptica experimental ( $\alpha$ ) (linha pontilhada preta), quadrado do coeficiente de absorção ( $\alpha^2$ ) e a raiz quadrada do coeficiente de absorção ( $\alpha^{1/2}$ ) da hidroxiureia em fase sólida. As medidas foram feitas utilizando pastilhas de KBr-hidroxiureia.....	46
Figura 11 –	Energia total (E) do cristal de hidroxiureia como uma função do desvio dos parâmetros de rede ( $\Delta a/a_0$ ; $\Delta b/b_0$ ; $\Delta c/c_0$ ) relativos aos parâmetros convergidos por cálculos de DFT no nível de teoria GGA+TS <sub>830</sub> .....	49

Figura 12 –	Primeira zona de Brillouin do cristal monoclnico de hidroxiureia contendo os seguintes pontos de alta simetria: $\Gamma$ (0, 0, 0), Z (0, 0, $\frac{1}{2}$ ), Y (0, $\frac{1}{2}$ , 0), C (0, $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ ), A ( $-\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , 0), E ( $-\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ ), B ( $-\frac{1}{2}$ , 0, 0), D ( $-\frac{1}{2}$ , 0, $\frac{1}{2}$ ) e o ponto especial $\alpha$ (-0.419,0.419,0).....	51
Figura 13 –	Estrutura de bandas do cristal de hidroxiureia. Topo: Estrutura de bandas eletrônica completa (esquerda) na faixa de -10 à 15 eV como a densidade de estados parcial (s e p) e total (esquerda). Base: estrutura de bandas próximo ao gap (esquerda) com a densidade de estados parcial (s e p) por átomo.....	53
Figura 14 –	(a) gap de energia entre os orbitais HOMO-LUMO da molécula de hidroxiureia solvatada em água; (b) espectro de absorção na região do ultravioleta/visível da molécula de hidroxiureia solvatada em água. As principais contribuições para a transição são explicitadas.....	55
Figura 15 –	Densidade parcial de estados por átomo para o cristal de hidroxiureia calculado no nível de teoria GGA+TS <sub>830</sub> .....	57
Figura 16 –	Comparação entre os orbitais de fronteira da molécula isolada, HOMO e LUMO, e da molécula de hidroxiureia no estado sólido, HOVB e LUCB, calculados via DFT com funcional B3LYP e base 6-311G++(d,p) (molécula isolada) e GGA+TS <sub>830eV</sub> (estado sólido)..	59
Figura 17 –	Comparação entre a absorção experimental e teórica. O deslocamento gerado pela correção $\Delta$ -sol também é apresentado..	60
Figura 18 –	Absorção calculada por DFT para o cristal de hidroxiureia em diferentes direções de polarização da luz incidente, bem como para a amostra policristalina.....	61
Figura 19 –	Função dielétrica calculada via DFT para o cristal de hidroxiureia considerando diferentes direções de polarização de luz incidente, bem como para a amostra policristalina.....	62
Figura 20 –	(a) molécula de Fumarato de dimetila (DMF); (b) Planos formados pelas moléculas de Fumarato de dimetila na célula unitária; e (c) Planos formado pelas moléculas de DMF na direção de crescimento [111].....	64

Figura 21 –	(a) Comparação entre os dados de difração experimental e teórico do cristal de DMF; (b) espectro de absorção na região do UV-Vis da molécula de DMF solvatada em etanol; (c) espectro de absorção de luz do cristal triclinico de DMF. O gap de energia estimado para o estado sólido é explicitado.....	69
Figura 22 –	Espectro de UV-Vis calculado via TD-DFT para molécula de DMF em solução de etanol. A comparação entre os ângulos de ligação da molécula solvatada e no estado sólido é explicitada.....	71
Figura 23 –	Principais orbitais envolvidos nas transições observadas no espectro de UV-Vis, calculado via TD-DFT, da molécula de DMF em solução de etanol. Os cálculos foram feitos utilizando o funcional B3LYP com conjunto de base 6-311++g (d,p).....	72
Figura 24 –	Comparação entre os espectros de UV-Vis teórico e experimental de DMF em etanol. Os principais orbitais envolvidos, na transição na faixa de energia experimental, são explicitados. Os cálculos foram feitos utilizando o funcional B3LYP com conjunto de base 6-311++g (d,p).....	73
Figura 25 –	Energia total (E) da célula unitária do DMF com uma função do desvio dos parâmetros de rede ( $\Delta a/a_0$ ; $\Delta b/b_0$ ; $\Delta c/c_0$ ), calculados no nível GGA+TS830, relativo para os parâmetros $a_0$ , $b_0$ e $c_0$ convergidos.....	76
Figura 26 –	Primeira zona de Brillouin do cristal triclinico do DMF. Os pontos de alta simetria $\Gamma$ (0, 0, 0), Z (0, 0, 0.5), F (0, 0.5, 0), Q (0, 0.5, 0.5), B (0.5, 0, 0), bem como os pontos especiais $\alpha$ (0.5, -0.5, 0.5) e $\beta$ (0, 0.5, 0.5) (em vermelho) são indicados. Os pontos $\alpha$ e $\beta$ representa pontos perpendicular e paralelo aos planos moleculares.....	78
Figura 27 –	Estrutura de bandas de Kohn-Sham do cristal monoclinico de DMF. Superior: Estrutura de bandas total (esquerda), na faixa de energia de -23 à 23 eV, em conjunto com a densidade de estados s, p e total (direita). Inferior: estrutura de bandas em torno do gap (esquerda) em conjunto com a densidade parcial de estados por átomo (direita).....	79

Figura 28 –	Orbitais de fronteira, HOVB (do inglês, Highest Occupied Valence Band) e LUCB (do inglês, Lowest Unoccupied Conduction Band), calculados em $k = 0$ , do cristal triclinico de DMF.....	80
Figura 29 –	Comparação entre os gaps óticos obtidos via DFT (linha verde pontilhada), com a correção $\Delta$ -sol (linha azul pontilhada) e experimentalmente (linha vermelha pontilhada).....	81
Figura 30 –	Absorção ótica calculada, para cristal de DMF, via DFT para luz plano polarizada nas direções 100, 010, 001, 110 e $1\bar{1}1$ , bem como para a amostra policristalina. Os cálculos foram feitos utilizando o funcional GGA+TS <sub>830</sub> .....	82
Figura 31 –	Função dielétrica calculada, para o cristal de DMF, via DFT para luz plano polarizada nas direções 100, 010, 001, 110 e $1\bar{1}1$ , bem como para a amostra policristalina. Os cálculos foram feitos utilizando o funcional GGA+TS <sub>830</sub> .....	83
Figura 32 –	Estrutura de bandas de Kohn-Sham da monocamada de DMF. Superior: Estrutura de bandas total (esquerda), na faixa de energia de -23 à 23 eV, em conjunto com a densidade de estados s, p e total (direita). Inferior: estrutura de bandas em torno do gap (esquerda) em conjunto com a densidade parcial de estados por átomo (direita). Os valores dos gaps observados são explicitados.	85
Figura 33 –	Orbitais de fronteira, HOVB (do inglês, Highest Occupied Valence Band) e LUCB (do inglês, Lowest Unoccupied Conduction Band), calculados em $k = 0$ , da monocamada de DMF, calculado no nível GGA+TS <sub>830</sub> .....	86
Figura 34 –	Absorção ótica calculada, para monocamada de DMF, via DFT para luz plano polarizada nas direções 100, 010, 001, bem como para a amostra policristalina. Os cálculos foram feitos utilizando o funcional GGA+TS <sub>830</sub> .....	87
Figura 35 –	Função dielétrica calculada, para o cristal de DMF, via DFT para luz plano polarizada nas direções 100, 010, 001, bem como para a amostra policristalina. Os cálculos foram feitos utilizando o funcional GGA+TS <sub>830</sub> .....	88

Figura 36 –	Estrutura cristalina da (a) $\alpha$ -glicina, (c) $\beta$ -glicina, (e) $\gamma$ -glicina e (g) glicina diidratada, bem como os planos, (b), (d), (f) e (h) nos respectivos cristais.....	91
Figura 37 –	Variação da energia total, calculada via DFT, para os polimorfos $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ como função do volume, na qual foi aplicada a equação de estado de Vinet [113]. Os dados foram obtidos com uso do funcional GGA+TS <sub>1100eV</sub> .....	98
Figura 38 –	Variação da energia total, calculada via DFT, para os polimorfos $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ e para o cristal diidratado (d) da glicina como função do desvio dos parâmetros de rede da célula unitária $\Delta a/a_0$ ; $\Delta b/b_0$ e $\Delta c/c_0$ relativo para os parâmetros convergidos ( $a_0$ , $b_0$ e $c_0$ ), respectivamente.....	100
Figura 39 –	Primeira zona de Brillouin para os cristais de glicina, bem como seus respectivos pontos de alta simetria.....	101
Figura 40 –	Estrutura de bandas de Kohn-Sham, na região próxima ao gap, para os polimorfos $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ da glicina e seu cristal diidratado. Os cálculos foram feitos com funcional GGA+TS e energia de corte de 850 eV.....	103
Figura 41 –	Raiz quadrada do coeficiente de absorção ótica versus energia do fóton incidente para a $\alpha$ -glicina. A linha vermelha pontilhada é uma extrapolação linear da curva, estimando um gap de 5.02 eV.....	105
Figura 42 –	Orbitais de fronteira, HOVB (Highest Orbital Valence Band) e LUCB (Lowest Unoccupied Conduction Band) em $k=0$ dos polimorfos $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ da glicina. Os cálculos foram feitos utilizando o funcional GGA+TS e energia de corte de 850 eV.....	106
Figura 43 –	Orbitais de fronteira, HOVB (Highest Orbital Valence Band) e LUCB (Lowest Unoccupied Conduction Band) em $k=0$ do cristal diidratado da glicina (GDH). Os cálculos foram feitos utilizando o funcional GGA+TS e energia de corte de 850 eV.....	108

Figura 44 –	Absorção ótica calculada via DFT (GGA+TS850eV), dos cristais polimorfos ( $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ ) e do cristal diidratado de glicina, considerando luz plano polarizada nas direções 001, 010 e 100, bem como a amostra policristalina.....	113
Figura 45 –	Comparação entre a raiz quadrada do coeficiente de absorção ótica teórica e experimental do polimorfo $\alpha$ dos cristais de glicina....	114
Figura 46 –	Comparação entre a raiz quadrada do coeficiente de absorção ótica teórica dos polimorfos $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ e do cristal diidratado da glicina.	115
Figura 47 –	Função dielétrica, calculada com GGA+TS850eV, dos polimorfos $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ e do cristal diidratado (d) da glicina considerando luz plano polarizada nas direções 001, 010 e 100 e a amostra policristalina. A parte real $\epsilon_2$ é representada pela curva preta, enquanto a parte imaginária, $\epsilon_1$ , é representada pela curva vermelha.....	116

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Parâmetros de rede, do cristal de hidroxiiureia, encontrados na literatura.....	116
Tabela 2 –	Parâmetros de rede a, b e c (em Å) calculados em diferentes níveis de teoria para o cristal da hidroxiiureia (HU). A distância entre os planos (d em Å) é, também, apresentada. Neste sistema, $\alpha=\gamma=90^\circ$ e $\Delta\alpha=\Delta\gamma=0$ .....	47
Tabela 3 –	Análise de Mülliken e Hirshfeld para o cristal de hidroxiiureia, calculado no nível GGA+TS <sub>830eV</sub> .....	50
Tabela 4 –	Contribuições das principais transições observadas no espectro de UV-Vis da molécula isolada de hidroxiiureia solvatada em água, usando método TD-DFT. Os cálculos foram feitos usando o funcional B3LYP e a base 6-311G++(d,p).....	56
Tabela 5 –	Parâmetros de rede, calculados em diferentes níveis de teoria, do cristal monoclinico de DMF.....	74
Tabela 6 –	Análise de Mülliken e Hirshfeld para o cristal de DMF calculado no nível GGA+TS <sub>830eV</sub> .....	77
Tabela 7 –	Parâmetros de célula calculado, via DFT, dos polimorfos $\alpha$ , $\beta$ , e $\gamma$ da glicina. Os valores foram comparados com aqueles obtidos experimentalmente por Perlovich et al.[110]. Os parâmetros a, b, c e os respectivos desvios $\Delta a$ , $\Delta b$ e $\Delta c$ , relativos para os dados experimentais, são dados em Å, o volume V e seu desvio, $\Delta V$ , em Å <sup>3</sup> e o ângulo $\beta$ e $\Delta\beta$ em graus. As distâncias interplanares, bem como seus desvios relativos, $\delta_1$ , $\delta_2$ , $\Delta\delta_1$ e $\Delta\delta_2$ foram também avaliadas e os resultados são dados em Å.....	95
Tabela 8 –	Parâmetros de célula calculado, via DFT, do cristal diidratado da glicina. Os valores foram comparados com aqueles obtidos experimentalmente por Xu et al. [81]. Os parâmetros a, b, c e os respectivos desvios $\Delta a$ , $\Delta b$ e $\Delta c$ , relativos para os dados experimentais, são dados em Å, o volume V e seu desvio, $\Delta V$ , em Å <sup>3</sup> e o ângulo $\beta$ e $\Delta\beta$ em graus. As distâncias interplanares, bem como seus desvios relativos, $\delta_1$ , $\delta_2$ , $\Delta\delta_1$ e $\Delta\delta_2$ foram também	97

	avaliadas e os resultados são dados em Å.....	
Tabela 9 –	Cargas de Mulliken e Hirshfeld, calculadas via DFT, de cada átomo na molécula de glicina nos polimorfos e para a forma diidratada da glicina.....	110
Tabela 10 –	Massas efetivas do elétron (BC) e do buraco (BV), em unidade de massa de repouso do elétron livre) em alguns extremos selecionados e ao longo de algumas direções para os polimorfos $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ da glicina, bem como para seu cristal diidratado.....	112

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT	Teoria do Funcional da Densidade
LDA	Aproximação de Densidade Local
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
TS	Tkatchenko-Scheffler
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
BFGS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
FDA	Food and Drug Administration
vdW	van der Waals
HU	Hidroxiureia
DMF	Fumarato de Dimetila

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
<b>1.1</b>	<b>Cristais moleculares</b> .....	<b>21</b>
<b>1.2</b>	<b>Hidroxiureia</b> .....	<b>30</b>
<b>1.3</b>	<b>Fumarato de dimetila</b> .....	<b>34</b>
<b>1.4</b>	<b>Glicina</b> .....	<b>38</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>41</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>41</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>41</b>
<b>3</b>	<b>HIDROXIUREIA</b> .....	<b>42</b>
<b>3.1</b>	<b>Absorção</b> .....	<b>44</b>
<b>3.2</b>	<b>Métodos Computacionais</b> .....	<b>44</b>
<b>3.3</b>	<b>Resultados e discussão</b> .....	<b>46</b>
<b>3.3.1</b>	<i>Absorção ótica</i> .....	<b>46</b>
<b>3.3.2</b>	<i>Otimização de geometria</i> .....	<b>47</b>
<b>3.3.3</b>	<i>Estrutura eletrônica</i> .....	<b>50</b>
<b>3.3.4</b>	<i>Propriedades óticas</i> .....	<b>59</b>
<b>4</b>	<b>FUMARATO DE DIMETILA</b> .....	<b>63</b>
<b>4.1</b>	<b>Difração de raios-X e medidas de absorção</b> .....	<b>66</b>
<b>4.2</b>	<b>Métodos computacionais</b> .....	<b>66</b>
<b>4.3</b>	<b>Resultados e discussão</b> .....	<b>68</b>
<b>4.3.1</b>	<i>Difração de raios-X e medidas de absorção</i> .....	<b>68</b>
<b>4.3.2</b>	<i>Estrutura eletrônica da molécula de DMF</i> .....	<b>70</b>
<b>4.3.3</b>	<i>Otimização geométrica do sistema cristalino de DMF</i> .....	<b>74</b>
<b>4.3.4</b>	<i>Estrutura eletrônica do sistema cristalino de DMF</i> .....	<b>77</b>
<b>4.3.5</b>	<i>Propriedades óticas do sistema cristalino de DMF</i> .....	<b>81</b>
<b>4.3.6</b>	<i>Propriedades eletrônicas da monocamada de DMF</i> .....	<b>84</b>

4.3.7	<i>Propriedades óticas da monocamada de DMF</i> .....	87
5	<b>GLICINA</b> .....	90
5.1	<b>Absorção</b> .....	92
5.2	<b>Métodos computacionais</b> .....	92
5.3	<b>Resultados e discussão</b> .....	94
5.3.1	<i>Estrutura cristalina e propriedades elásticas</i> .....	94
5.3.2	<i>Propriedades eletrônicas</i> .....	101
5.3.3	<i>Propriedades óticas</i> .....	112
6	<b>CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS</b> .....	118
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	120
	<b>APÊNDICE A – MATERIAL SUPLEMENTAR</b> .....	133
	<b>APÊNDICE B – TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE</b> .....	145
	<b>ANEXO A – ARTIGOS SUBMETIDOS E/OU PUBLICADOS</b> .....	187

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Cristais moleculares

Cristais moleculares são, por definição, sólidos cujas moléculas constituintes estão ligadas via interações relativamente fracas, como forças de van der Waals e/ou interações de hidrogênio; seus blocos construtores são, tipicamente, compostos por moléculas orgânicas e/ou metalorgânicas (WRIGHT, J. D., 1995). O arranjo dessas moléculas, no estado sólido, e o modo como estas interagem, leva a uma diferenciação considerável no que diz respeito as propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas quando comparadas aos sólidos covalentes ou iônicos. Estas características apresentadas nos cristais moleculares se dão devido ao fato de que forças de interação do tipo van der Waals, bem como as ligações de hidrogênio, apresentam energias que são significativamente menores que as energias de ligação iônica ou covalente. A existência da força de van der Waals foi relatada primeiramente no famoso trabalho de Diderik van der Waals, sendo proposta pelo mesmo em 1873 e tendo seu indício experimental encontrado pela primeira vez no trabalho realizado por Borelli e Jurin sobre a ação capilar (MARGENAU, 1939). A Figura 1.1 mostra uma aplicação direta da influência das forças de van der Waals na natureza.

**Figura 1** - Um lagarto consegue andar nas paredes devido a ação das forças de van der Waals que atuam entre a superfície da parede e as suas patas.



**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

A hipótese de van der Waals é baseada na criação de momentos de multipolo (dipolo, quadrupolo...) por moléculas vizinhas, gerando assim uma reação em cadeia em todas as moléculas constituintes do sistema. Esse fenômeno dá origem a interações dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo e assim sucessivamente, de modo que a energia de interação pode ser descrita como:

$$w = w_{dd} + w_{dq} + w_{qq} + \dots \quad (1.1)$$

Sendo  $w_{dd}$  a energia de interação dipolo-dipolo,  $w_{dq}$  a energia de interação dipolo-quadrupolo e assim sucessivamente. Pode-se então calcular cada termo de forma explícita partindo-se da expressão do potencial eletrostático gerado por um momento de dipolo  $\mathbf{D}_a$  em um dado átomo  $B$

$$U(\vec{\mathbf{R}}) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) D_A \cdot \vec{\mathbf{R}}/R^3 \quad (1.2)$$

Considerando  $e^2 = q^2/4\pi\epsilon_0$ , temos, para o primeiro termo de (1.1)

$$w_{dd} = -\vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{D}}_B = \frac{e^2}{R^3} (\vec{\mathbf{r}}_A \cdot \vec{\mathbf{r}}_B - 3(\vec{\mathbf{r}}_A \cdot \vec{\mathbf{n}})(\vec{\mathbf{r}}_B \cdot \vec{\mathbf{n}})) \quad (1.3)$$

Isto nos mostra que a natureza das forças de van der Waals é a mesma das forças responsáveis pelas ligações químicas, ou seja, a Hamiltoniana que descreve esses dois tipos de interações são ambas eletrostáticas, sendo a diferença principal relacionada apenas à variação de energia dos estados quânticos dos átomos em relação à distância  $R$  entre eles. A obtenção da forma analítica do potencial, que é base da teoria de van der Waals, pode ser feita considerando-se um potencial em um ponto externo a uma distância  $\vec{\mathbf{R}}$  da origem

$$\varphi = \sum_i e_i / |\vec{\mathbf{R}} - \vec{\mathbf{r}}_i| \quad (1.4)$$

expandindo (1.4) em uma série de Taylor e considerando que  $\vec{\mathbf{r}}_i \ll \vec{\mathbf{R}}$ , temos que

$$\begin{aligned} \varphi = & \frac{\sum_i e_i}{R} + \frac{1}{R^2} \left( \frac{X}{R} \sum_i e_i x_i + \frac{Y}{R} \sum_i e_i y_i + \frac{Z}{R} \sum_i e_i z_i \right) + \frac{1}{R^3} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{3X^2}{R^2} - 1 \right) \sum_i e_i x_i^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{3Y^2}{R^2} - \right. \right. \\ & \left. \left. 1 \right) \sum_i e_i y_i^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{3Z^2}{R^2} - 1 \right) \sum_i e_i z_i^2 + \frac{3XY}{R^2} \sum_i e_i x_i y_i + \frac{3XZ}{R^2} \sum_i e_i x_i z_i + \frac{3YZ}{R^2} \sum_i e_i y_i z_i \right] + \dots \end{aligned} \quad (1.5)$$

que pode ser escrita em uma forma mais simples:

$$\varphi = q \cdot \frac{1}{R} + \sum_{\rho} p_{\rho} \frac{\partial}{\partial X_{\rho}} \cdot \frac{1}{R} + \frac{1}{2!} \sum_{\rho\sigma} \Theta_{\rho\sigma} \frac{\partial}{\partial X_{\rho}} \frac{\partial}{\partial X_{\sigma}} \cdot \frac{1}{R} + \dots \quad (1.6)$$

com  $X_1 = X$ ,  $X_2 = Y$  e  $X_3 = Z$ . Podemos definir os termos em (1.5) como

$$q = \sum_i e_i; p_1 = \sum_i e_i x_i, p_2 = \sum_i e_i y_i, p_3 = \sum_i e_i z_i; \Theta_{11} = \sum_i e_i x_i^2, \Theta_{12} = \sum_i e_i y_i^2, \quad \text{etc.} \quad (1.7)$$

onde  $q$  é a carga total,  $p$  é o momento de dipolo e  $\Theta$  é o tensor que escreve o momento de quadrupolo. Este último é análogo ao tensor de momento de inércia de uma distribuição de massa. Os momentos de multipolo mais altos podem ser definidos por estender a equação (1.5). Assim, para se obter a expressão básica para a interação clássica entre duas moléculas, necessitamos calcular a energia que resulta do deslocamento de uma segunda distribuição de carga até um ponto próximo do potencial  $\varphi(\vec{R})$ . A energia de interação pode ser descrita como

$$V = \sum_j \epsilon_j \varphi(\vec{R} + \vec{q}_j) \quad (1.8)$$

A expansão em séries da equação (1.8) é complicada, de modo que faz-se necessário algumas aproximações com intuito de simplificar este cálculo. A primeira condição aplicada para simplificação é que as distribuições de cargas são neutras. Segundo, um conjunto de carga, dita positivas, está localizada em um ponto tal que este é considerado como a origem para cada distribuição e por último, temos que  $\rho_j < R$ . Assim, a expansão de  $V$  em série de Taylor toma forma

$$V = \sum_j \epsilon_j \cdot \varphi + \sum_j \epsilon_j \left( \xi_j \frac{\partial \varphi}{\partial X} + \eta_j \frac{\partial \varphi}{\partial Y} + \zeta_j \frac{\partial \varphi}{\partial Z} \right) + \frac{1}{2} \sum_j \epsilon_j \left( \xi_j^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial X^2} + \dots + 2\eta_j \zeta_j \frac{\partial^2 \varphi}{\partial Y \partial Z} \right) + \dots = \left\{ q' + \sum_{\rho} p'_{\rho} \frac{\partial}{\partial X_{\rho}} + \frac{1}{2!} \sum_{\rho\sigma} \Theta'_{\rho\sigma} \frac{\partial}{\partial X_{\rho}} \frac{\partial}{\partial X_{\sigma}} + \dots \right\} \varphi(R) \quad (1.9)$$

Se utilizarmos a expressão para  $\varphi(R)$  dada na equação (1.5), nós obtemos a expressão base da teoria de van der Waals,

$$V = -\frac{1}{R^3} \sum_{ij} e_i \epsilon_j (2z_i \zeta_j - x_i \xi_j - y_i \eta_j) + \frac{3}{2R^4} \sum_{ij} e_i \epsilon_j [r_i^2 \zeta_j - z_i \rho_j^2 + (2x_i \xi_j + 2y_i \eta_j - 3z_i \zeta_j)(z_i - \zeta_j)] + 3/4R^5 \sum_{ij} e_i \epsilon_j [r_i^2 \rho_j^2 - 5z_i^2 \rho_j^2 - 5r_i^2 \zeta_j^2 - 15z_i^2 \zeta_j^2 + 2(4z_i \zeta_j + x_i \xi_j + y_i \eta_j)^2 + \dots \quad (1.10)$$

Posteriormente, Fritz London (LONDON, 1930) conseguiu explicar, com base na mecânica quântica, as forças intermoleculares que agiam em moléculas apolares. London estudou a interação de dipolos por meio do que chamava *unscharfe Resonanz* (ressonância borrada), que baseia-se em teoria da perturbação ordinária. O método consiste nas seguintes etapas:

- I. Calcular a energia potencial U entre duas moléculas e determinar a interação clássica (V) entre elas;
- II. Calcular o análogo quântico de U utilizando teoria da perturbação (ou por método variacional).

Se o estado é não degenerado, os cálculos de teoria da perturbação dão como resultado para o potencial:

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \dots = V_{kk} + \sum_i' \frac{|V_{ki}|^2}{E_k - E_i} + \dots \quad (1.11)$$

Estatisticamente, o termo  $\Delta E_k e^{-\Delta E_k/kT}$  é correspondente para  $\langle V e^{-V/kt} \rangle_{\text{médio}}$  de modo que este fato leva a  $V_{kk} = 0$  quando  $V_{\text{médio}}$  é zero. Há algumas exceções a essa regra que podem ser encontrados nos textos de revisão sobre forças de van der Waals (LONDON, 1930). O cálculo dos termos de segunda ordem de (1.4) nos leva a expressão

$$\Delta E_2 = (e^4/R^6) \sum_{\kappa_1 \mu_1 \kappa_2 \mu_2} [(k_1, m_1 | X | \kappa_1, \mu_1)(k_2, m_2 | X | \kappa_2, \mu_2) + (\dots | Y | \dots)(\dots | Y | \dots) - 2(\dots | Z | \dots)(\dots | Z | \dots)]^2 / [E(k_1) + E(k_2) - E(\kappa_1) - E(\kappa_2)] \quad (1.12)$$

Onde o valor médio de (1.5) é

$$\langle \Delta E_2 \rangle_{\text{médio}} = \left(\frac{2}{3}\right) \left(\frac{e^4}{R^6} \cdot \frac{\hbar^4}{M^4}\right) \sum_{\kappa_1 \kappa_2} f(k_1 \kappa_1) f(k_2 \kappa_2) / \{ [E(k_1) - E(\kappa_1)][E(k_2) - E(\kappa_2)][E(k_1) + E(k_2) - E(\kappa_1) - E(\kappa_2)] \} \quad (1.13)$$

sendo as funções  $f(k_i \kappa_i)$  definidas como as forças de oscilador que dá o número de elétrons que participam de uma transição entre os estados  $k_i$  e  $\kappa_i$ . Estas funções podem ser definidas como

$$f_{k,\kappa}^{(x)} = \frac{1}{2L+1} \sum_{m,\mu} f_{km,\kappa\mu}^{(x)} \quad (1.14)$$

com  $f_{km,\kappa\mu}^{(x)}$  definido por

$$f_{km,\kappa\mu}^{(x)} = \frac{2}{3} \frac{M}{\hbar^2} |X_{mk,\kappa\mu}|^2 (E_\kappa - E_k) \quad (1.15)$$

Onde temos que  $X = \sum_i x_i$  sendo a soma estendida sobre a posição de todos os elétrons do sistema e  $M$  a massa dos elétrons. A equação (1.13) foi a fórmula geral derivada por London. Uma interessante característica de (1.13) pode ser visualizada quando considera-se que  $k_1$  e  $k_2$  denotam estados normais da molécula. Neste caso, tem-se que ambas as funções  $f$  são positivas, e  $E(\kappa) > E(k)$ , de modo que  $\langle \Delta E_2 \rangle_{média}$  é negativo. Assim, as moléculas no seu estado normal se atraem mutuamente.

Como citado, além de interações do tipo van der Waals, uma grande faixa de cristais moleculares apresenta a formação de ligações de hidrogênio. Este tipo de interação é observado, principalmente, em moléculas que apresentam grupos contendo hidroxila (-OH) e/ou aminas (-NH<sub>2</sub>). Assim, a ligação de hidrogênio ocorre quando dois átomos de oxigênio ou um átomo de oxigênio e um de nitrogênio ou, ainda, dois átomos de nitrogênio de moléculas adjacentes são arranjados de modo que o próton está aproximadamente situado em uma linha reta que conecta esses dois átomos. Essas interações relativamente fracas, presentes nos cristais moleculares, fazem com que suas energias de rede possuam valores baixos levando, em consequência, à baixa entalpia de fusão e sublimação. Como por exemplo, cristais do tipo do antraceno possuem entalpia de fusão na faixa de  $\Delta H_{fus} = 70 - 130 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (GEISELER, 1970). Estes tipos de interações moleculares presentes nesses sistemas, fazem com que os mesmos possuam interessantes propriedades geométricas, levando a diferentes modos de empacotamento molecular ou polimorfismo, ou seja, uma mesma molécula pode rearranjar-se em diferentes formas, dando origem a cristais com propriedades completamente distintas. Tendo em vista a imensa quantidade de compostos orgânicos conhecidos, leva-nos a concluir que o número de cristais moleculares possíveis, na natureza, tende ao infinito!

Atualmente, cristais moleculares possuem grande interesse em áreas importantes como eletrônica, células fotovoltaicas, transistores ou sensores,

explosivos, semicondutores orgânicos, ótica não-linear, dentre outros (DA SILVA FILHO et al., 2013; HOJA; REILLY; TKATCHENKO, 2017), se tornando de fundamental importância a compreensão desses materiais a nível molecular. Com isso, intenso esforço tem sido gasto no estudo das propriedades de cristais moleculares e seus polimorfos, incluindo os sais e co-cristais. Um estudo de revisão feito por Görbitz (GÖRBITZ, 2015) mostrou que cristais de aminoácidos, bem como seus polimorfos, totalizam 69 estruturas cristalinas. A inclusão de co-cristais e sais podem aumentar ainda mais o número destas estruturas cristalinas que são observadas para um dado composto. Estudos feitos em cristais de aminoácidos têm sido reportados na literatura onde se utiliza DFT para descrição das propriedades eletrônicas e estruturais desses sistemas [6], [8]–[16]. Outros cristais moleculares de importância biológica, estudados via DFT, foram os cristais das bases do DNA (MAIA et al., 2011).

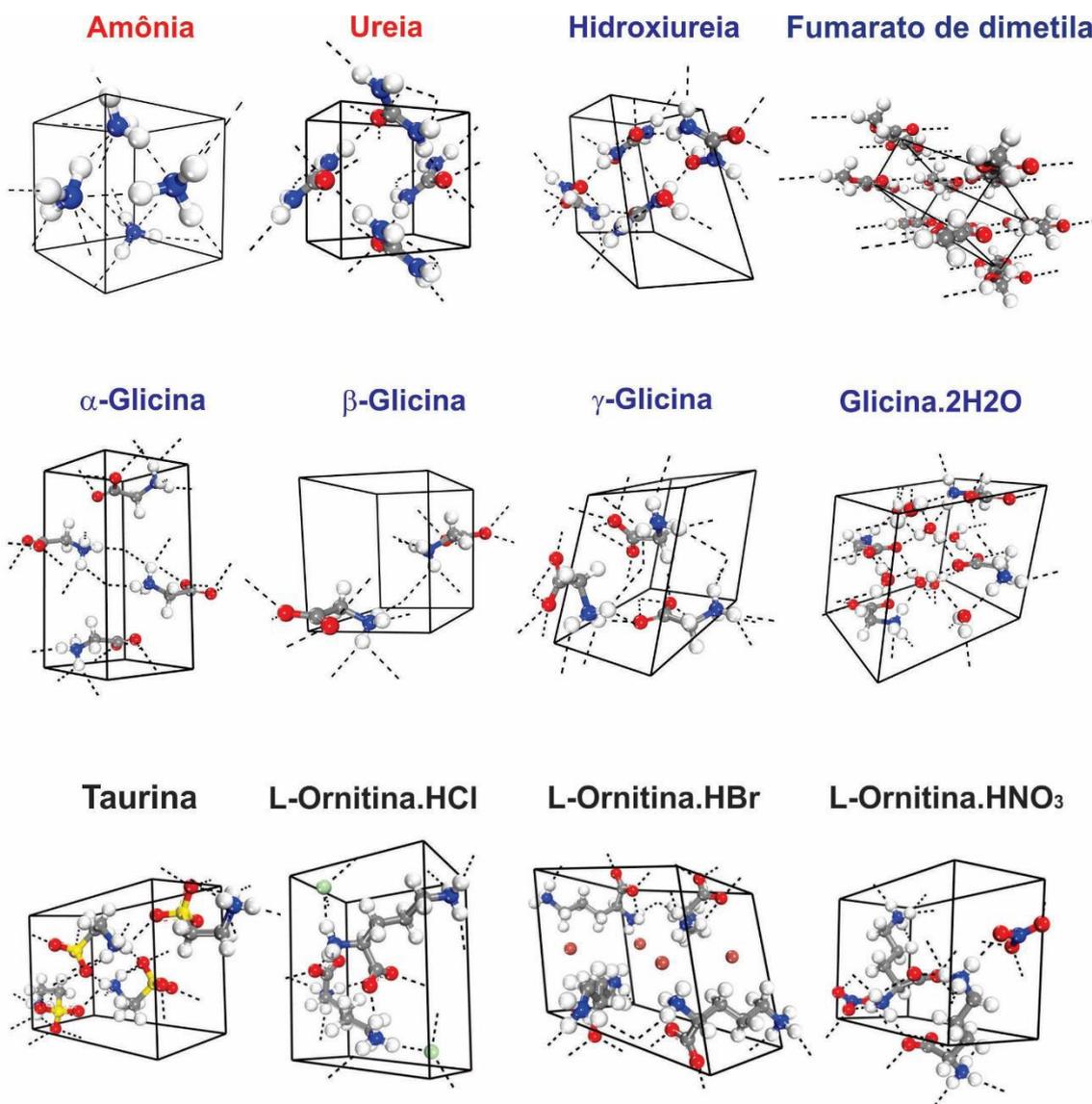
Um dos principais problemas na descrição desses cristais é a presença de forças van der Waals, descrita anteriormente. Porém, o grande esforço no desenvolvimento de métodos de estrutura eletrônica possibilitou a implementação de correções de forças dispersivas na teoria do funcional da densidade. Com isso, a descrição refinada da estrutura de cristais moleculares, bem como energia de rede, estrutura eletrônica e propriedades vibracionais, tornou-se possível, de modo que atualmente uma ampla faixa de pesquisa utilizando DFT, para predição das propriedades de cristais moleculares, é encontrada na literatura (DISTASIO; VON LILIENFELD; TKATCHENKO, 2012; DOLGONOS; LOBODA; BOESE, 2018; KRONIK; TKATCHENKO, 2014; MAROM et al., 2013; NANDA; BERAN, 2012; REILLY; TKATCHENKO, 2013; VAN DE STREEK; NEUMANN, 2010, 2014).

Como exemplo de alguns estudos recentes, Ennaceur(ENNACEUR et al., 2017) *et al.* calculou os espectros de infravermelho, utilizando DFT, de compostos organoarsênico, que possui aplicabilidade em veterinária como anti-helmíntico, no qual se fez a descrição dos modos vibracionais desta molécula. Agmael (SILVA et al., 2013a) *et al.* estudou, via DFT, a influência da presença de água nas propriedades de cristais de ácido aspártico, onde comparou os modos vibracionais, bem como a estrutura eletrônica, dos cristais anidro e monoidratado. Mauricélio *et al.* estudou as propriedades ótica, eletrônicas e vibracionais de cristais de ácido bórico, bem como de monocamadas de ácido bórico, analisando a influência de interações interplanares

nas propriedades cristalinas deste composto e de seus polimorfos (BEZERRA DA SILVA et al., 2018; DA SILVA et al., 2016). Além disso, o cristal de hidroxureia apresenta-se como um bom modelo no estudo de sistemas cristalinos que formam redes complexas através de ligações de hidrogênio, assim como o cristal de Fumarato de dimetila apresenta-se como um interessante sistema para estudo de cristal ligados via forças de van der Waals. Entretanto, não há estudos teóricos sobre as propriedades eletrônicas destes cristais reportado na literatura. Uma revisão sobre a importância de cálculos DFT, bem como sua base teórica pode ser encontrada no **Apêndice A2** da presente tese, o qual foi disponibilizado gentilmente pelo prof. Dr. Mauricélio Bezerra.

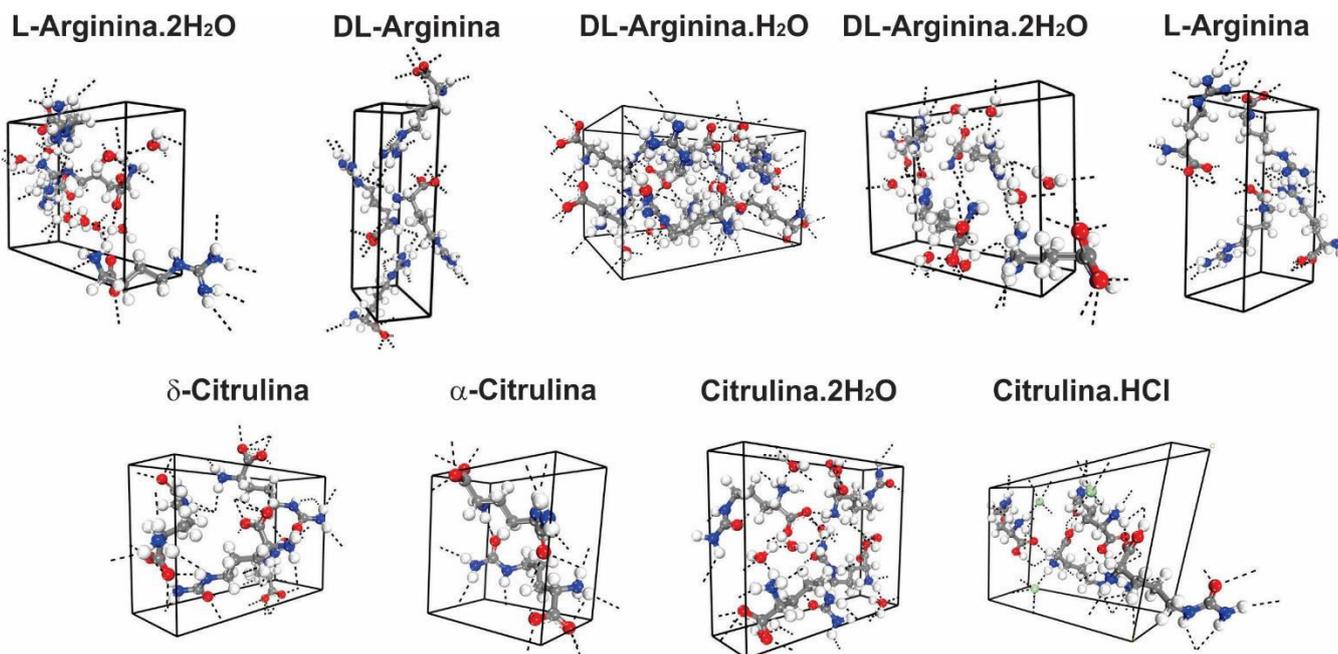
As Figuras 1.2 e 1.3 trazem todos os sistemas cristalinos estudados pelo o autor da presente tese. Em vermelho, os cristais estudados durante o mestrado em Física. Em azul, os sistemas cristalinos estudados durante a tese que tiveram seus resultados publicados e/ou submetidos, como primeiro autor ou em colaboração. E por último, os cristais que nos quais os resultados estão sendo avaliados para futuras publicações.

**Figura 2** - Sistemas cristalinos estudados pelo autor durante os cursos de mestrado e doutorado.



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

**Figura 3** - Sistemas cristalinos estudados pelo autor durante os cursos de mestrado e doutorado.

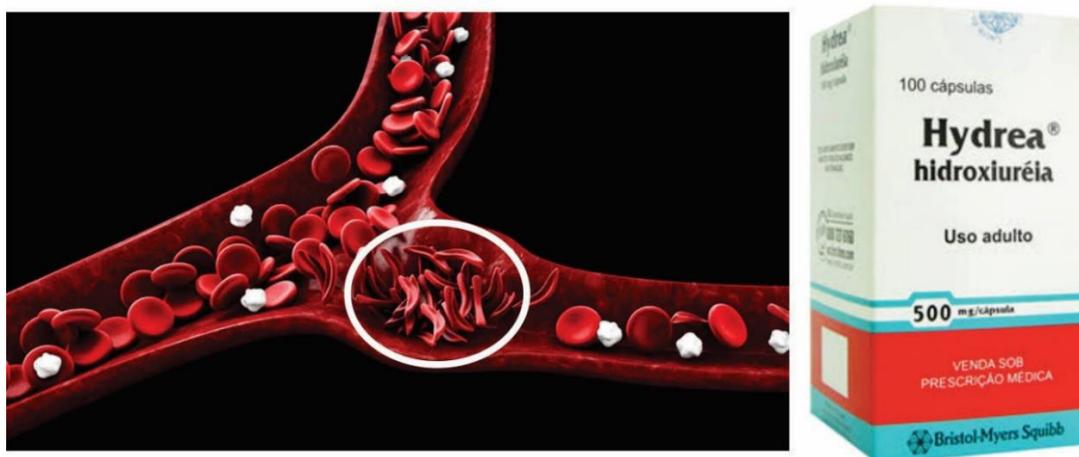


**Fonte:** Elaborada pelo autor.

## 1.2 Hidroxiureia

Hidroxiureia (HU), também conhecida por hidroxycarbamida, é antimetabólito derivado da ureia, contendo um grupo hidróxi (-OH) ligado à um dos nitrogênios do grupo amina presentes na molécula de ureia, e que possui interessantes propriedades químicas e farmacológicas (CANÇADO; JESUS, 2007). Esta molécula foi sintetizada pela primeira vez em 1869, na Alemanha, por Dresler e Stein, quando estes demonstravam como obter vários derivados da ureia em uma prática de química orgânica (DRESLER; STEIN, 1869). A hidroxiureia é um antimetabólito, antineoplásico não alcalino e um agente antiviral usado no tratamento doenças mieloproliferativas. É uma droga aprovada pela *Food and Drug Administration* (FDA) para o tratamento de doenças falciformes, distúrbio este que causa uma mutação no gene  $\beta$ -globina causando a produção de hemoglobina com maior grau de deformidade reversível, na qual a mesma estica sua forma natural bicôncava e toma uma forma mais alongada, Figura 1.4. Porém, o mecanismo de ação deste fármaco no tratamento deste tipo de enfermidade ainda não é completamente compreendido. A molécula de HU atua, de forma seletiva, na inibição de ribonucleotídeo redutase, uma enzima intracelular que converte ribonucleotídeo em desoxiribonucleotídeo, necessário para síntese e reparação do DNA(SINGH; XU, 2016).

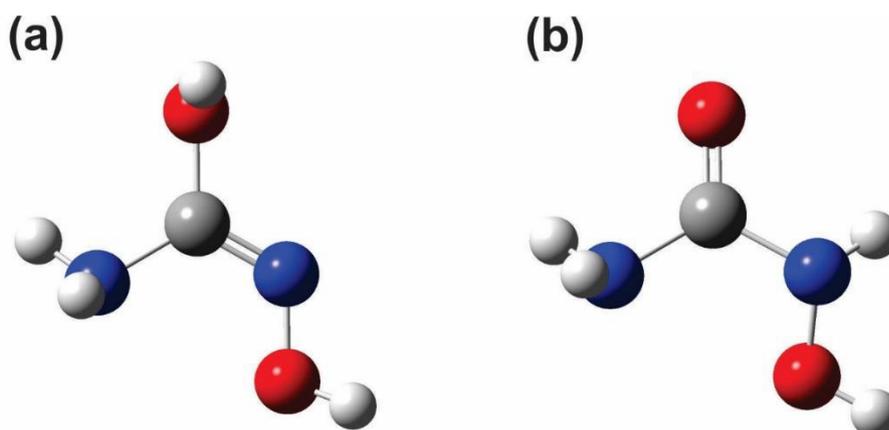
**Figura 4** - Hidroxiureia é um fármaco utilizado no tratamento de doenças falciformes.



**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

Além das suas aplicações em medicina, alguns trabalhos teóricos têm sido feitos na intenção de melhor compreender as propriedades moleculares e de estado sólido da hidroxureia [20–23]. A molécula de hidroxureia existe em duas formas distintas, os tautômeros *keto* e *iminol*, Figura 1.5, no qual estão relacionados com a configuração adotada pelo grupo hidroxila, *cis* ou *trans* [20–22]. Entretanto, alguns resultados computacionais presentes na literatura apontam que o tautômero *iminol* é aquele que possui maior energia, indicando que o mesmo não tem ocorrência na natureza [20–23].

**Figura 5** - Possíveis formas na qual a molécula de hidroxureia pode se rearranjar. (a) forma iminol e (b) forma keto.



**Fonte:** Elaborada pelo Autor.

No estado sólido, a primeira evidência reportada da estrutura cristalina da hidroxureia foi feita por Larsen e Jerslev (LARSEN, I.K; JERSLEV, 1966) e, independentemente, por Berman e Kim (BERMAN; KIM, 1967). Larsen e Jerslev obtiveram a estrutura da hidroxureia a partir de amostras sintetizadas utilizando uretano e hidroxilamina e, posteriormente, cristalizando o produto em etanol. Estudos morfológicos mostraram agulhas monoclinicas alongadas na direção *b* com faces bem desenvolvidas nas direções 001, 100 e 101. O grupo espacial apresentado pela estrutura foi  $P2_1/C$  com quatro moléculas planares, exceto para o hidrogênio da hidroxila, o qual exibiu um desvio de  $70^\circ$  em relação ao plano formado pela molécula.

As moléculas interagem entre si por ligações de hidrogênio, onde o átomo de oxigênio, na carboxila, é envolvido em três ligações de hidrogênio, devido as condições estéricas na estrutura do cristal. As ligações de hidrogênio (OH- -O) possui geometria em *zig-zag* com um comprimento de ligação de 2.645 Å conectando as moléculas. Em 1975, Armagan *et al.*(ARMAGAN; RICHARDS; URAZ, 1976) realizou um estudo sobre a estrutura da hidroxíureia em nitrogênio líquido. Seus resultados confirmaram as estruturas reportadas nos trabalhos de Larsen e Jerslev(LARSEN, I.K; JERSLEV, 1966) e de Berman e Kim(BERMAN; KIM, 1967), com melhor acurácia nos valores de comprimento ligação e ângulo de ligação, graças à baixa temperatura utilizada em seu experimento, no qual reduziu as amplitudes translacionais médias dos átomos individuais em torno de 40%. A Tabela 1.1 compara os parâmetros de rede experimentais encontrados nos trabalhos de Larsen e Jerslev, Berman e Kim e Armagan *et al.*

**Tabela 1** - Parâmetros de rede, do cristal de hidroxíureia, encontrados na literatura.

Parâmetros de rede	Armagan <i>et al.</i> (ARMAGAN; RICHARDS; URAZ, 1976)		Berman e Kim(BERMAN; KIM, 1967)	Larsen e Jerslev(LARSEN, I.K; JERSLEV, 1966)
	(-140 °C)	(+20 °C)	(temp. amb.)	(temp. amb.)
a (Å)	8.305 (3)	8.381 (7)	8.393 (8)	8.46
b (Å)	4.886 (2)	4.918 (3)	4.907 (5)	4.89
c (Å)	8.797 (2)	8.822 (4)	8.798 (8)	8.86
$\beta$ (°)	121.41 (2)	121.24 (4)	121.2	121.9
V (Å <sup>3</sup> )	304.66	310.90	309.93	311.18
D <sub>x</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.658	1.624	1.630	1.625

Além disso, Remko *et al.*(REMKO; LYNE; GRAHAM RICHARDS, 1999), usando cálculos de teoria do funcional da densidade, estudou a estabilidade molecular dos confôrmeros da hidroxíureia, classificando-os em *hidroxâmicos* e *hidroxímicos* de acordo com as formas protonadas e aniônicas. Eles então observaram que as formas mais estáveis da molécula neutra apresentam conformação não-planar, com desvio do plano ocorrendo devido a deflexão, do plano gerado pelas ligações N-O=C, do átomo de hidrogênio do grupo hidroxila causada pela ligação N-O(REMKO; LYNE;

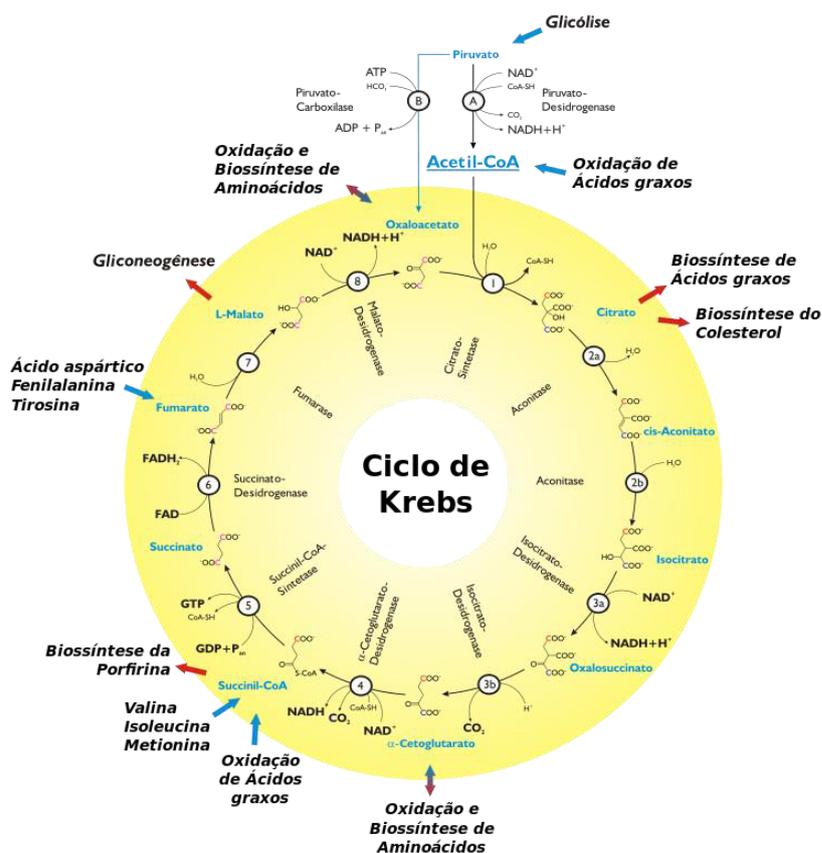
GRAHAM RICHARDS, 1999). Em contraste com as formas ácidas formohidroxâmica e acetohidroxâmica em solução, a molécula de hidroxiiureia exibe uma forma *E-keto*, de acordo com o trabalho de Remko *et al.*, o que corrobora com resultados reportados na literatura sobre a estabilidade dos tautômeros no estado sólido [22, 24, 25]. Há também um estudo experimental sobre o processo de isomerização da molécula de hidroxiiureia onde se utiliza espectroscopia de FT-IR (do inglês *Fourier Transform Infrared*) com isolamento de matriz, no qual os cálculos teóricos foram baseados no método MP2 (do inglês *Second Order Möller-Plesset Perturbation theory*) (SALDYKA, 2010).

Devido suas propriedades físico-químicas, hidroxiiureia apresenta-se como um bom modelo para a investigação de como as redes formadas por ligações de hidrogênio podem afetar nas propriedades de estado sólido de cristais moleculares. Isto é importante pois, como foi visto no anteriormente, cristais moleculares apresentam uma vasta gama de aplicações, que são consequências diretas do modo como estes empacotam para a formação do sólido cristalino. Com base nisso, o cristal da hidroxiiureia foi o primeiro a ter suas propriedades estudadas na presente tese, os resultados são mostrados no **capítulo 3**.

### 1.3 Fumarato de dimetila

Ácidos fumáricos são intermediários no ciclo do ácido cítrico, ciclo de Krebs, Figura 1.6, um importante processo de suprimento energético das células.

Figura 6 - Representação do ciclo de Krebs.



Fonte: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Ciclo\\_de\\_Krebs#/media/File:Ciclo\\_de\\_Krebs.svg](https://pt.wikipedia.org/wiki/Ciclo_de_Krebs#/media/File:Ciclo_de_Krebs.svg)

De modo similar, ésteres derivados do ácido fumárico, como fumarato de dimetila (sigla em inglês, DMF) e o monometil fumarato (MMF), são, também, importantes moléculas de interesse químico, biológico e farmacológico. Tais interesses estão relacionados ao fato de que essas moléculas são usadas a mais de trinta anos no tratamento de psoríase e, recentemente, o DMF tem sido aprovado, pela FDA (*Food and Drug Administration*), como droga para o tratamento de esclerose múltipla [29–31], Figura 1.7. Entretanto, até o presente momento, nenhum mecanismo

de ação desta droga é completamente conhecido, assim como as propriedades físicas, desta molécula, não tem sido reportada. Porém, com o desenvolvimento de métodos teóricos baseados em teoria do funcional da densidade, a investigação de tais propriedades tornou-se viável, auxiliando no entendimento do correto mecanismo de ação da droga.

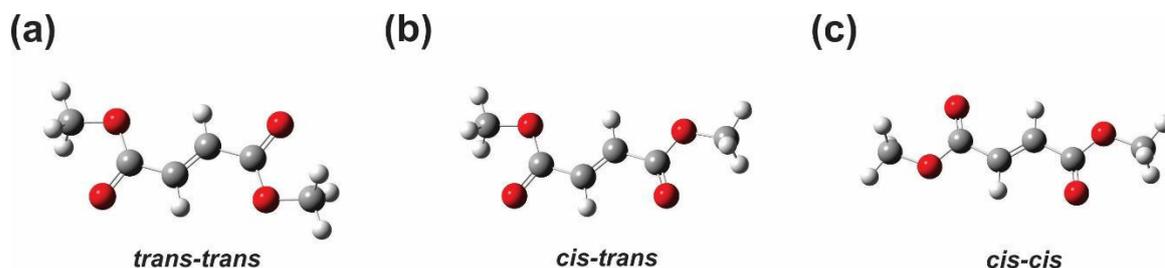
**Figura 7** - Fumarato de dimetila é utilizado como um fármaco no tratamento de esclerose múltipla.



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Há somente um artigo descrevendo a estrutura molecular e o espectro na região do infravermelho para a molécula de Fumarato de dimetila, onde foi aplicado dois métodos teóricos: MP2 e DFT/B3LYP, ambos utilizando um conjunto de base 6-31 G\*\*. Este estudo mostra que o Fumarato de dimetila possui três confôrmeros planares, no qual todos exibem metade da molécula na configuração *cis* em relação a ligação C-O (LOPES; LAPINSKI; FAUSTO, 2002), Figura 1.8.

**Figura 8** - Confôrmeros de menor energia da molécula de Fumarato de dimetila segundo ref. [45].



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

A conformação adotada para o grupo carboxílico de ésteres é a *cis*, com um dos hidrogênios do grupo metil ocupando uma posição antiperiplanar relativa à carboxila. A conformação mais estável apresentada pelas moléculas de Fumarato de dimetila é aquela que apresenta ponto de simetria  $C_{2h}$  e orientação *cis* (C-O) dos grupos éster relativa para a ligação C=C. Contudo, medidas de espectroscopia na região do infravermelho e de espectroscopia Raman da fase cristalina mostraram que apenas estes confôrmeros estavam presentes no *bulk* da fase sólida, desde que nenhuma banda característica de outros confôrmeros pode ser observada.

Na fase cristalina, Kooijamn *et al.* (KOOIJMAN *et al.*, 2004) mostrou que Fumarato de dimetila cristaliza em uma conformação completamente planar, onde a molécula é localizada sob um centro de inversão cristalográfico e tem uma simetria local  $2/m$ . O cristal de DMF é triclinico com grupo espacial  $P\bar{1}$ , com uma molécula na célula unitária com parâmetros de rede  $a = 3.8690(14)\text{Å}$ ,  $b = 5.643(2)\text{Å}$ ,  $c = 8.364(3)\text{Å}$ ,  $\alpha = 100.843(16)^\circ$ ,  $\beta = 100.289(18)^\circ$  e  $\gamma = 105.706(14)^\circ$ . As moléculas no cristal interagem entre si por meio de forças de Van der Waals. Assim, este sistema apresenta-se com um interessante modelo para o estudo de sistemas com interações não covalentes utilizando teoria do funcional da densidade. Apesar de alguns esforços terem sido gastos em melhorias para descrição deste tipo de interação em cálculos de DFT nos últimos anos [34–36], a escolha do método correto ainda permanece como desafio e afeta diretamente nas propriedades dos sistemas investigados (KLIMEŠ; MICHAELIDES, 2012). Hoje em dia, os códigos de DFT contam com alguns esquemas que propõem descrever de forma mais acurada interações de forças dispersiva [38–41]. É bem conhecido na literatura que o formalismo DFT é um promissor e efetivo método utilizado na descrição teórica de propriedades eletrônicas e estruturais de

cristais moleculares, bem como estruturas de camadas, os quais são sistemas que tem atraído considerável atenção por causa da utilização de interações moleculares não covalentes no desenvolvimento de novos materiais.

Com base nisto, foram estudadas por meio de cálculos de DFT, as propriedades estruturais, optoeletrônicas e vibracionais da molécula, cristal e monocamadas de formadas por moléculas de DMF. Estes resultados são apresentados no **capítulo 4** da presente tese.

## 1.4 Glicina

Amino ácidos são compostos orgânicos com no mínimo um grupo amino e outro grupo ácido, por definição, em sua estrutura, onde há um número infinito de variações de possíveis estruturas. Em organismos vivos, entretanto, há a presença natural de 20 aminoácidos que são utilizados na construção de proteínas. No estado sólido, os aminoácidos formam arranjos cristalinos que são estabilizados por ligações de hidrogênio, os quais determinam suas propriedades mecânicas, óticas e eletrônicas (FLECK; PETROSYAN, 2014). Nos últimos anos, algumas aplicações têm sido propostas combinando aminoácidos e nanotecnologia, como por exemplo, a funcionalização de grafeno com aminoácidos tem produzido nanoestruturas hábeis para preservar a condutividade de grafeno puro para ser usado como biosensor ultrasensível (LU et al., 2014). Nanopartículas poliméricas quirais empregando aminoácidos foram utilizadas como agentes nucleantes para cristalização seletiva de misturas racêmicas de aminoácidos (PREISS et al., 2015), enquanto nanotubos de aminoácidos fluorescentes estáveis de triptofano e tirosina foram demonstrados (BABAR; SARKAR, 2017). Pontos de carbono funcionalizado com glicina, L-valina e L-isoleucina exibiram fluorescência azul e foram propostos como sondas de bioimagem (SAHELI, SARKAR; DAS, KRISHNENDU; GHOSH, MOUMITA; DAS, PRASANTA KUMAR;, 2015). De fato, a preparação de nanoestruturas auto montáveis complexas de aminoácidos, tais como fibras, cápsulas, *nanorods*, nanoflocos e nanotubos é um novo campo de pesquisa com grande potencial de uso na farmacologia e ciência de materiais (CHAKRABORTY; GAZIT, 2018). Assim, uma melhor compreensão das propriedades eletrônicas e óticas de aminoácidos, incluindo cristais moleculares de aminoácidos, pode prover informações úteis para o desenvolvimento de novas nanoestruturas baseadas em aminoácidos.

Muitos estudos sobre cristais de aminoácidos e bases do DNA têm sido publicados pelo nosso grupo de pesquisa, onde o foco destas encontra-se na descrição das propriedades estruturais, eletrônicas, óticas e vibracionais desses sistemas [5–7, 9, 10, 12, 14, 48]. Em particular, a glicina, o mais simples dos aminoácidos, a qual a cadeia lateral é formada por um único átomo de hidrogênio, está presente em pequenas quantidades em muitas proteínas e atua como um neurotransmissor inibitório do sistema nervoso central (LÓPEZ-CORCUERA;

GEERLINGS; ARAGÓN, [s.d.]). Estruturalmente, em condições ambientes, encontra-se três polimorfos cristalinos da glicina, denominados  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -glicina. Estes três polimorfos possuem, exatamente, a mesma unidade molecular, sendo a  $\gamma$ -glicina a forma mais estável a pressão e temperatura ambiente, apesar do fato de que esta não cristaliza facilmente em solução (BALAKRISHNAN; BABU; RAMAMURTHI, 2008). A  $\gamma$ -glicina possui célula unitária trigonal e exibe propriedade óticas não-lineares [51–53] e piezelétricas [54, 55]. O cristal metaestável da  $\beta$ - glicina foi sintetizado pela primeira vez em 1960 por Iitaka (IITAKA, 1960), tendo, posteriormente, sua estrutura refinada por Dresbushchak *et al.* em 2002 (DREBUSHCHAK; BOLDYREVA; SHUTOVA, 2002). Este possui estrutura monoclinica com as moléculas dispendo-se em um padrão de camadas, alterando sua fase para  $\alpha$ - ou  $\gamma$ -glicina na presença de ar úmido, possuindo, também forte caráter piezelétrico (GUERIN *et al.*, 2018). A  $\alpha$ -glicina cresce facilmente em solução aquosa, possuindo célula unitária monoclinica, onde as moléculas de glicina formando uma dupla camada conectada por ligações de hidrogênio [59, 60]. O gap eletrônico e ótico da  $\alpha$ -glicina foi investigado tanto experimentalmente quanto teoricamente por Flores *et al.*, mostrando um gap indireto de 4.9 eV e um significativo grau de anisotropia ótica (FLORES *et al.*, 2008a). A glicina ainda apresenta a existência de outras fases, sendo estas as formas  $\delta$  e  $\epsilon$ , que são encontradas apenas em altas pressões [62, 63]. Um estudo *ab initio* sistemático da glicina foi publicado por Chisholm *et al.* (CHISHOLM *et al.*, 2005) em 2005, no qual aplicou cálculos baseados em teoria do funcional da densidade para estudar as estabilidades relativas das formas  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ -,  $\gamma$ -glicina, dentre outras estruturas alternativas, demonstrando que as energias relativas desses sistemas é dependente da escolha do funcional de correlação-troca. Em particular, a aproximação local de densidade (LDA, do inglês *Local Density Approximation*) mostrou ser hábil em prever corretamente a ordem de estabilidade,  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\delta$ , em concordância com estudos termoquímicos, onde a aproximação do gradiente generalizado (GGA), do inglês *Generalized Gradient Approximation*) não obteve sucesso em reproduzir o mesmo resultado devido subestimação das forças intermoleculares. Uma adequada combinação de interações de muitos corpos dentro do quadro do GGA, entretanto, produz uma descrição acurada da ordem energética dos três principais cristais de glicina (MAROM *et al.*, 2013).

O cristal de glicina diidratado é um relevante sistema para melhor

compreender o processo de cristalização da glicina e, possivelmente, é a forma cristalina da glicina encontrada em fontes extraterrestres, considerada em algumas hipóteses como a forma de origem de vida no planeta terra (EHRENFREUND et al., 2002). O sistema cristalino metaestável da forma diidratada possui célula unitária monoclinica e pode ser obtido pelo resfriamento, de glicina em solução aquosa, com nitrogênio líquido e mantendo a temperatura em 208 K (PYNE, A.; SURYANARAYANAN, 2001; SUROVTSEV et al., 2012). Xu *et al.* (XU; ZHU; HU, 2017a) reportou a estrutura desse cristal, por combinar previsões de estrutura cristalina usando cálculos de DFT e difração de raios-X. Em seu trabalho, foi aplicado um algoritmo evolucionário em uma busca sistemática na qual combinava métodos clássico e métodos baseados em DFT-*tight binding* para obter estruturas relaxadas que foram utilizadas com input para serem, posteriormente, otimizadas com o auxílio do funcional optB88, que possui correção de forças dispersivas (KLIMEŠ; BOWLER; MICHAELIDES, 2010). As simulações obtiveram sucesso na previsão correta da ordem energética dos polimorfos experimentalmente observados. A estrutura da glicina diidratada com essa metodologia teve excelente concordância com os padrões encontradas em medidas de difração de raios-X.

Com base no tema abordado, foi feito um estudo sobre as propriedades estruturais, eletrônicas, óticas e vibracionais dos polimorfos da glicina (formas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) bem como do cristal diidratado utilizando os funcionais GGA e LDA e adicionando correção de dispersão. Foram avaliadas as constantes de rede, módulo de *bulk*, análise populacional, estrutura de bandas de Kohn-Sham, gaps de energia, densidade parcial de estados eletrônicos e massas efetivas do elétron e buraco. As propriedades óticas, como absorção e constante dielétrica, foram avaliadas tomando três distintas direções de polarização da luz incidente, bem como da forma policristalina. Para o polimorfo  $\alpha$ , uma comparação com medidas de absorção ótica, em pastilhas de KBr, foi feita. Os resultados para esses sistemas foram sumarizados no **capítulo 5** da presente tese.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Descrever, a partir de cálculos quanto mecânicos, via teoria do funcional da densidade, as propriedades estruturais, óticas e eletrônicas de cristais de moléculas orgânicas relacionadas a esclerose múltipla, anemia falciforme e ao ciclo da uréia, bem como das formas cristalinas do aminoácido glicina.

### 2.2 Objetivos específicos

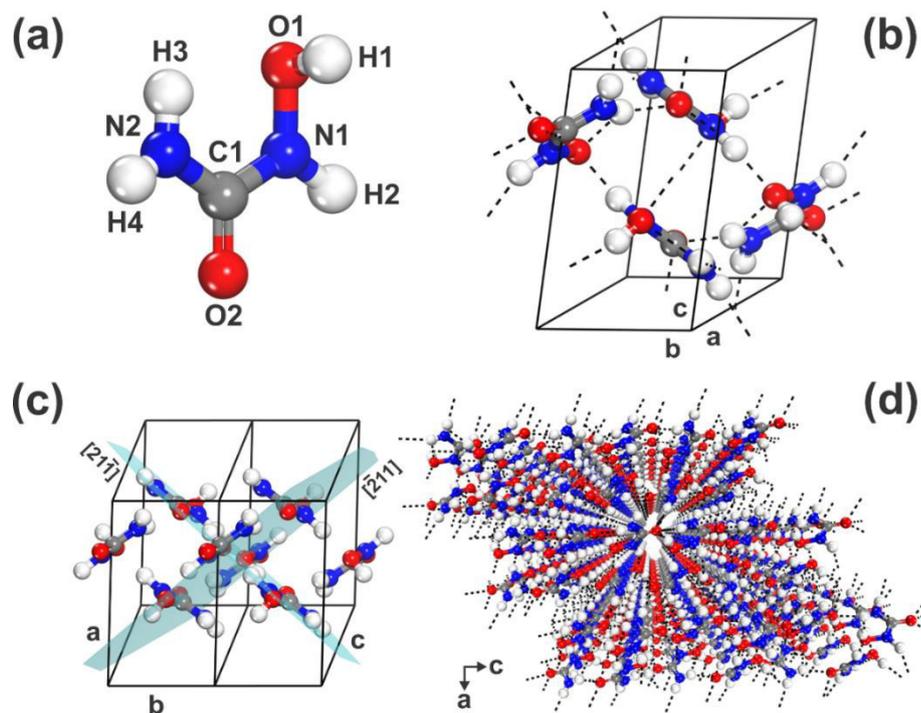
- Descrever as propriedades estruturais, óticas, eletrônicas e vibracionais de cristais orgânicos pelo formalismo DFT dos cristais de hidroxureia (HU), fumarato de dimetila (DMF) e Glicina;
- Obter os valores de GAP experimental por medidas de absorção ótica;
- Comparar os GAPs obtidos experimentalmente com os resultados obtidos por DFT;
- Obter os espectros de Infravermelho (IR) e Raman dos cristais estudados;
- Comparar os espectros experimentais e teóricos, bem como caracterizar os modos vibracionais, calculados utilizando formalismo DFT;

### 3 HIDROXIUREIA

O cristal da hidroxíureia possui grupo espacial P21/c, com parâmetros de rede  $a = 8.46 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.89 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.86 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 121.9^\circ$  e  $Z = 4$ , segundo Larsen *et al* (LARSEN, I.K; JERSLEV, 1966). A molécula de hidroxíureia possui, no cristal, uma conformação trans relativo a ligação C-N, com conformação planar, apresentando um pequeno desvio do plano molecular nos átomos C1 e O1. Há algumas similaridades entre os cristais de hidroxíureia e uréia, tais como comprimento de ligação, ângulo entre as ligações N-C-N e a presença de planos moleculares. Entretanto, a assimetria na molécula de hidroxíureia é devido a diferença entre os ângulos N1-C-O2 e N2-C-O2(LARSEN, I.K; JERSLEV, 1966). O índice de Müller calculados para esses planos moleculares foram -211 e 21-1. Assim, foi utilizado a estrutura cristalina proposta por Larsen *et al.*, como input para estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e óticas do cristal de hidroxíureia. A figura 5 traz a estrutura molecular, bem como a célula unitária, planos moleculares perpendiculares e túneis formados pela interação das moléculas de hidroxíureia, na forma cristalina, na direção 010.

Com base no sistema cristalino mostrado na figura 3.1, o procedimento inicial para o estudo das propriedades do cristal de hidroxíureia deu-se com uma otimização inicial da célula unitária com o intuito de procurar o mínimo de energia do sistema. Em seguida, foram avaliadas as descrições dos funcionais, com e sem correção de forças dispersivas para escolha daquele que melhor obteve descrição dos parâmetros estruturais. Tendo posse desta informação, foi então utilizado o funcional que melhor descreveu a estrutura cristalina para o cálculo das propriedades optoeletrônicas do sistema em estudo.

**Figura 9** - (a) molécula de hidroxiiureia, (b) célula unitária do cristal de hidroxiiureia, com grupo espacial P21/c, e suas ligações de hidrogênio. (c) Planos moleculares formados ao longo da direção [21-1] e (d) túneis formados pelas moléculas de hidroxiiureia na direção [010]



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Cristal de hidroxiiureia (HU) foi estudado utilizando teoria do funcional da densidade (do inglês DFT, *Density Functional Theory*) e teoria do funcional da densidade dependente do tempo (do inglês TD-DFT, *time-dependent density functional theory*) conjunta à aplicação de espectroscopia de absorção ótica. As propriedades do cristal foram comparadas com as propriedades da molécula isolada. Assim, as propriedades optoeletrônicas de ambos os sistemas foram obtidas. Na rotina de cálculos foram aplicados os funcionais LDA (*Local Density Approximation*) e GGA (*Generalized Gradient Approximation*) e os resultados obtidos foram então comparados. Esquema de correção de forças dispersivas foi incluído afim de obter uma maior acurácia na descrição das estruturas geométrica e eletrônica do cristal de hidroxiiureia. Uma boa concordância entre as estruturas otimizadas e aquela previamente reportada por difração de raios-X, bem como as propriedades óticas e eletrônicas e as medidas de absorção ótica, foram alcançadas. O cálculo de DFT da estrutura eletrônica do cristal de hidroxiiureia mostrou um gap de energia de 5.03 eV,

0.30 eV menor que aquele estimado experimentalmente (5.33 eV). A aplicação do método  $\Delta$ -sol para correção do valor de gap de energia resultou em um valor de 5.47 eV. Para a molécula isolada, o gap calculado no quadro de TD-DFT foi de 7.30 eV. A absorção ótica e as funções dielétricas mostraram que o cristal de hidroxiiureia possui caráter anisotrópico com respeito ao estado de polarização da luz incidente.

### 3.1 Absorção

Para as medidas de absorção de luz das amostras, foram feitas pastilhas de uma mistura sólida de KBr com o material de interesse. Foi utilizado um espectrômetro Varian Cary 5000 NIR UV-visível, equipado com porta amostras, para a obtenção dos dados de absorção ótica. A faixa de comprimento de onda estudada foi de 200-800 nm (6.21-1.55 eV), fazendo-se correções de linha de base quando necessário. O composto foi obtido pela Sigma-Aldrich, todos contendo pureza >97%.

### 3.2 Métodos Computacionais

Para todos os cristais estudados, a otimização dos parâmetros de rede e coordenadas atômicas foi realizada por meio do formalismo de DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965b), no qual se utilizou o código CASTEP (CLARK et al., 2005) para implementação dos cálculos. O estudo da descrição do potencial de correlação-troca foi feito utilizando dois funcionais: *Local Density Approximation* (LDA) parametrizado por Ceperley, Alder, Perdew and Zunger (PERDEW; ZUNGER, 1981), (CEPERLEY; ALDER, 1980) e *Generalized Gradient Approximation* (GGA) parametrizado por Perdew, Burke e Ernzerhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) (PBE). Para o funcional GGA, foi incluído um esquema de correção proposto por Tkatchenko e Scheffler (TKATCHENKO; SCHEFFLER, 2009) (TS), para levar em consideração as forças dispersivas. Em ambos os cálculos, foi utilizado o pseudopotencial de norma conservada (HAMANN; SCHLÜTER; CHIANG, 1979a) para descrição do potencial devido ao movimento dos elétrons das camadas mais internas, na qual as configurações de valência atômica utilizadas foram C:  $2s^2 2p^2$ , N:  $2s^2 2p^3$ , O:  $2s^2 2p^4$ . O cálculo das integrais na rede recíproca foi feito utilizando o esquema proposto por Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976), onde o tamanho da amostragem utilizada foi  $2 \times 3 \times 2$ . Com o intuito de comparar a influência

do tamanho da base utilizada na convergência do cristal, foram usados dois diferentes valores de energia de corte: 830 e 1100 eV. Na utilização da energia de corte de 830 eV (1100 eV), a tolerância aplicada para os fatores de convergência foram: energia de  $5.0 \times 10^{-6}$  ( $1 \times 10^{-6}$ ) eV/átomo; força máxima de 0,01 (0,001) eV/Å; máxima pressão de 0.02 (0.03) GPa e deslocamento atômico máximo de  $5.0 \times 10^{-4}$  ( $1 \times 10^{-4}$ ) Å. Alguns cristais não convergiram com energia de corte de 1100 e parâmetros de convergência descritos acima. Com isso foram utilizados os parâmetros de convergência utilizado para energia de corte de 830 eV, possibilitando assim a convergência desses cristais quando utilizado energia de corte de 1100 eV. O minimizador BFGS (PFROMMER et al., 1997) foi implementado no cálculo de otimização da célula unitária. Uma variação de energia menor do que  $5 \times 10^{-7}$  eV/átomo com janela de convergência de 3 ciclos para a convergência de campo auto consistente (do inglês *Self-Consistent Field*, SCF) foi considerada. Depois da comparação entre os resultados de simulação, foi observado que a convergência do cristal foi alcançada com energia de corte de 830 eV, de modo que foi utilizada esta base para o cálculo da estrutura de bandas eletrônica, densidade de estados (total e parcial) e propriedades óticas. As curvas de absorção e função dielétrica foram simuladas em diferentes direções de polarização e para amostra cristalina. Com o intuito de corrigir o efeito de *screening* eletrônico, o método  $\Delta$ -sol (CHAN; CEDER, 2010) foi implementado para o cálculo do gap de energia dos materiais. Este método baseia na consideração do efeito de blindagem causado por elétrons das camadas mais internas, simulando a adição e a remoção de um elétron da unidade de volume de blindagem. Devido ao fato de que o gap da banda possui forte dependência com os parâmetros de rede, o cálculo deste é feito, pelo método  $\Delta$ -sol, utilizando os parâmetros de rede experimental.

Finalmente, o programa *Gaussian09* (FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; BARONE, V.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; LI, X.; CARIATO, M.; MARENICH, A.; BLOINO, J.; JANESKO, B. G.; GOMPERS, R.; MENDUCI, B.; HRATCHIAN, H. P.; ORTIZ, J. V.; ET AL., 2009) foi utilizado para otimizar a geometria bem como calcular os orbitais HOMO e LUMO da molécula de hidroxureia usando o funcional híbrido B3LYP (LEE; YANG; PARR, 1988) e o conjunto de base 6-311++g. Para simular o efeito de solvente em uma solução aquosa de hidroxureia, foi utilizado o modelo contínuo polarizável (do inglês *Polarizable Continuum Model*, PCM) (MIERTUŠ; SCROCCO; TOMASI, 1981).

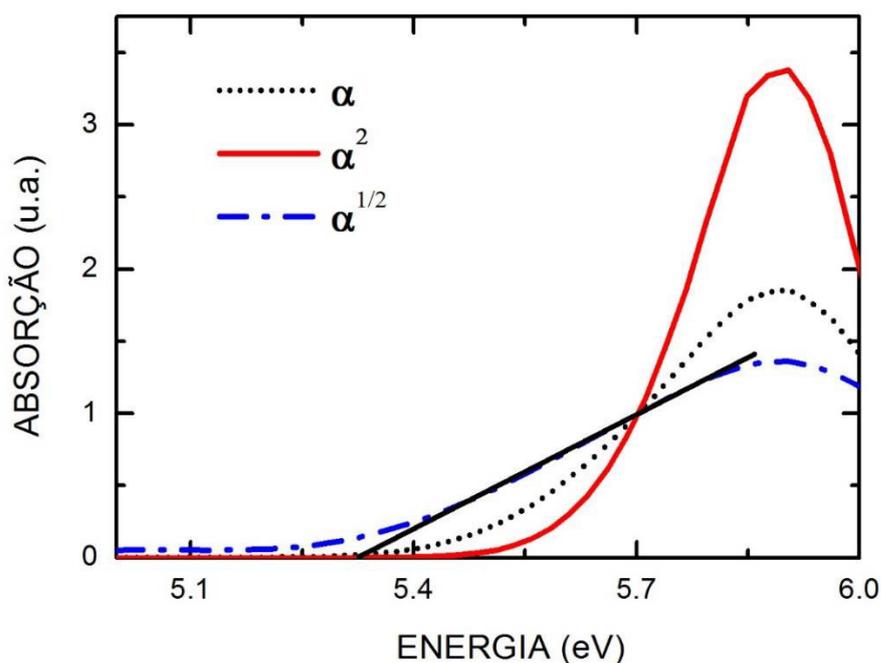
Os parâmetros de convergência utilizados neste cálculo foram  $10^{-8}$  Ha para a energia total, força máxima de  $2 \times 10^{-6}$  Ha/Å (RMS de  $1 \times 10^{-6}$  Ha/Å) e máximo deslocamento de  $4 \times 10^{-6}$  Å (RMS de  $2 \times 10^{-6}$  Å). A composição dos níveis HOMO e LUMO da molécula foram analisados com o auxílio do programa *Multiwfn 3.3.4* (LU; CHEN, 2012)

### 3.3 Resultados e discussão

#### 3.3.1 Absorção ótica

Como sugerido pelos cálculos de DFT, o principal gap do cristal de hidroxuiureia é indireto. Se o coeficiente de absorção  $\alpha(\omega)$  possui dependência linear com  $\varepsilon^2$  ( $\varepsilon^{1/2}$ ), então a amostra possui gap indireto (direto) (FOX, 2001). Com base nisto, foi analisado, Figura 3.2, a curva da raiz quadrada do coeficiente de absorção ( $\alpha^{1/2}$ ), medido experimentalmente, do cristal de hidroxuiureia.

**Figura 10** - Coeficiente de absorção ótica experimental ( $\alpha$ ) (linha pontilhada preta), quadrado do coeficiente de absorção ( $\alpha^2$ ) e a raiz quadrada do coeficiente de absorção ( $\alpha^{1/2}$ ) da hidroxuiureia em fase sólida. As medidas foram feitas utilizando pastilhas de KBr-hidroxuiureia



Fonte: Elaborada pelo autor.

A curva de  $\alpha^{1/2}$  apresentou dependência linear com a energia do fóton na faixa de 5.40 eV à 5.85 eV. Com isso, o valor estimado do gap de energia foi de 5.33 eV, o qual representa a energia no ponto em que a reta tangente (linha preta sólida) intercepta o eixo x (eixo de energia).

### 3.3.2 Otimização de geometria

Como descrito na seção de métodos, cálculos de DFT foram feitos usando ambos potenciais de correlação e troca LDA (CAPZ) e GGA (PBE). Para descrição de forças de van der Waals, foi empregado um esquema de correção sugerido por Tkatchenko e Scheffler (TKATCHENKO; SCHEFFLER, 2009). Os parâmetros de rede, ângulos e posições atômicas foram otimizados afim de se obter o mínimo de energia. Um estudo de convergência da célula unitária monoclinica de hidroxiiureia foi feito utilizando duas energias de corte: 830 eV e 1100 eV. Os parâmetros de rede foram então comparados com os valores obtidos experimentalmente por Larsen *et al.* (LARSEN, I.K; JERSLEV, 1966). A Tabela 3.1 mostra o resultado comparativo entre os valores dos parâmetros de rede obtidos em diferentes níveis de cálculo e os valores obtidos por Larsen *et al.*

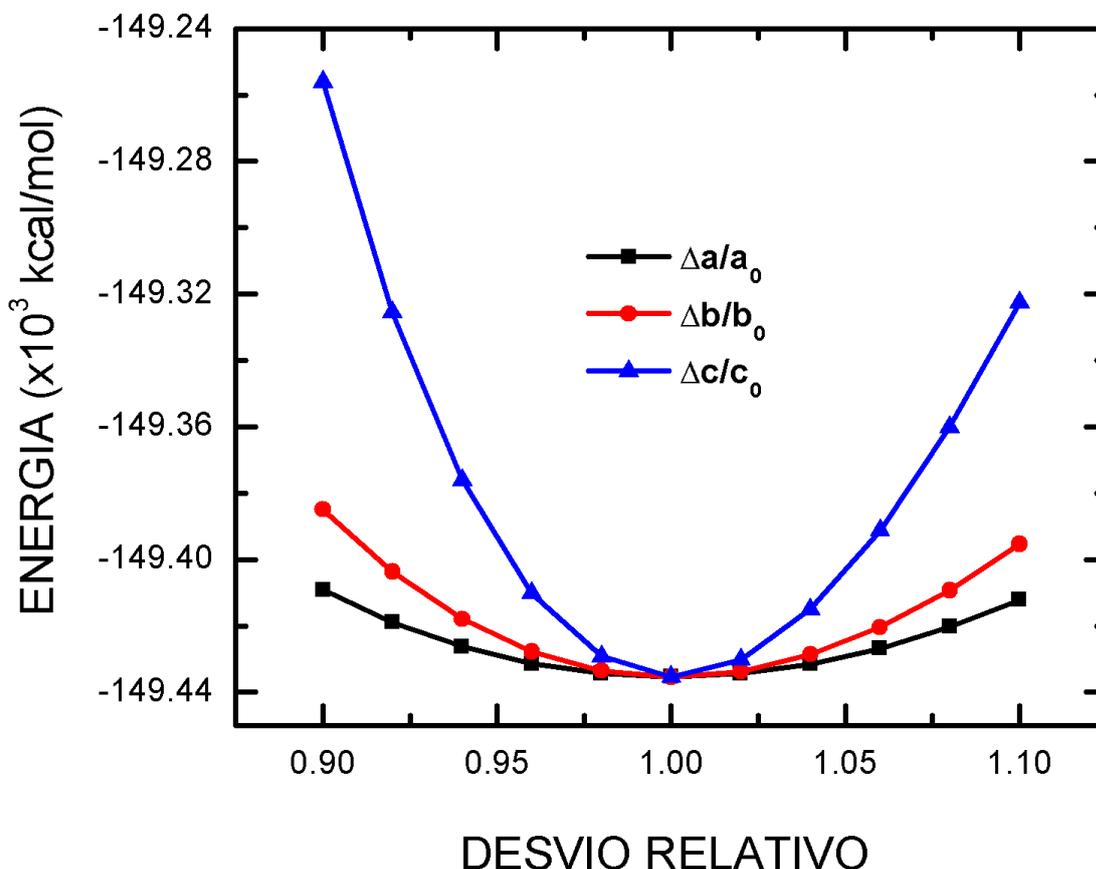
**Tabela 2** - Parâmetros de rede a, b e c (em Å) calculados em diferentes níveis de teoria para o cristal da hidroxiiureia (HU). A distância entre os planos (d em Å) é, também, apresentada. Neste sistema,  $\alpha=\gamma=90^\circ$  e  $\Delta\alpha=\Delta\gamma=0$ .

HU	a	$\Delta a$	b	$\Delta b$	c	$\Delta c$	$\beta$	$\Delta\beta$	d	$\Delta d$
<b>LDA</b> <sub>830</sub>	6.93	-1.53	7.75	2.86	8.11	-0.75	116.38	-5.52	2.80	-0.40
<b>GGA</b> <sub>830</sub>	9.19	0.73	4.87	-0.02	9.22	0.36	123.92	2.02	3.34	0.14
<b>GGA+TS</b> <sub>830</sub>	8.34	-0.12	4.86	-0.03	8.90	0.04	121.94	0.04	3.16	-0.04
<b>LDA</b> <sub>1100</sub>	6.93	-1.53	7.75	2.86	8.11	-0.75	116.38	-5.52	2.80	-0.40
<b>GGA</b> <sub>1100</sub>	9.19	0.73	4.87	-0.02	9.22	0.36	123.92	2.02	3.34	0.14
<b>GGA+TS</b> <sub>1100</sub>	8.34	-0.12	4.86	-0.03	8.90	0.04	121.94	0.04	3.16	-0.04
<b>Exp</b> (LARSEN, I.K; JERSLEV, 1966)	8.46	-	4.89	-	8.86	-	121.90	-	3.20	-

Como observado, o funcional LDA falha na descrição dos parâmetros de rede obtidos por difração de raios-X, dando desvios de  $-1.53 \text{ \AA}$  para  $a$ ,  $2.86 \text{ \AA}$  para  $b$  e  $-0.75 \text{ \AA}$  para  $c$ . Quando LDA tende a sobrestimar forças interatômicas, o funcional GGA puro provê uma melhor descrição de ligações de hidrogênio, mas tende a subestimar interações interatômicas. Assim, o funcional GGA puro apresentou desvio máximo, em relação ao parâmetro de rede experimental, de  $0.73 \text{ \AA}$  (11%) para o parâmetro  $a$  e desvio mínimo para o parâmetro  $b$ ,  $-0.02 \text{ \AA}$  (-0.41%). Por adicionar a correção de dispersão (TS), há uma melhora nos valores dos parâmetros de rede estimados, compensando os erros na descrição do GGA puro. Os parâmetros de rede obtidos usando GGA+TS, em 830 eV, possuem valores próximos aqueles obtidos experimentalmente, mantendo-se quando utilizado energia de corte de 1100 eV. Os desvios relativos aos valores obtidos por difração de raios-X foram de  $-0.12 \text{ \AA}$  para  $a$ ,  $-0.03 \text{ \AA}$  para  $b$ ,  $0.04 \text{ \AA}$  para  $c$  e  $0.04^\circ$  para  $\beta$ . A pior descrição apresentada foi em relação ao parâmetro  $a$ . Isto pode ser relacionado ao fato de que na direção deste há uma menor incidência de ligações de hidrogênio quando comparado com as direções [010] e [001]. Considerando estes dados, foi utilizado o funcional GGA+TS com energia de corte de 830 eV para o cálculo das propriedades eletrônicas e óticas do cristal monoclinico de hidróxiureia.

A dureza do cristal monoclinico de hidróxiureia foi a partir da variação da energia total ( $\Delta E$ ) com a variação dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  de seus valores otimizados ( $a_0$ ,  $b_0$  e  $c_0$ ). O resultado é mostrado no gráfico da Figura 3.3.

**Figura 11** - Energia total ( $E$ ) do cristal de hidroxiureia como uma função do desvio dos parâmetros de rede ( $\Delta a/a_0$ ;  $\Delta b/b_0$ ;  $\Delta c/c_0$ ) relativos aos parâmetros convergidos por cálculos de DFT no nível de teoria GGA+TS<sub>830</sub>.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A dependência da energia com o desvio dos parâmetros de rede apresentou comportamento quadrático, com maior concavidade observado para o parâmetro  $c$ . Este fato pode ser relacionado a maior incidência de ligações de hidrogênio nesta direção, seguidas por  $b$  e  $a$ , causando uma maior variação na energia quando o cristal é (des) comprimido nessa direção, sugerindo que há uma maior dificuldade na remoção de uma molécula ao longo da direção [001] em comparação com as direções [010] e [100].

### 3.3.3 Estrutura eletrônica

A Tabela 3.2 mostra as cargas atômicas obtidas por dois diferentes métodos de análise: análise populacional de Mülliken (MULLIKEN, 1955) (MPA) e análise populacional de Hirshfeld (HIRSHFELD, 1977a) (HPA). As principais diferenças entre esses dois métodos de análise provêm do fato de que, para pequenas transferências de carga, as funções de Fukui, utilizando o MPA, são usualmente imprevisíveis, de modo que o método de Hirshfeld torna-se mais preciso, dando melhores índices de Fukui (PARR; YANG, 1984), melhorando a predição de tendências químicas, ordens de ligações e potenciais eletrostáticos. Portanto, HPA reduz a perda de informação das ligações químicas na formação da molécula, resultando em uma máxima transferência das propriedades atômicas para a molécula resultante. Em geral, HPA fornece baixos valores de carga atômica, fazendo com que os átomos da molécula se assemelhem aos átomos neutros (DAVIDSON; CHAKRAVORTY, 1992). Entretanto, isto pode ser corrigido por métodos iterativos, que já é aplicada com sucesso em sólidos e na discussão de funções de Fukui.

**Tabela 3** - Análise de Mülliken e Hirshfeld para o cristal de hidroxureia, calculado no nível GGA+TS<sub>830eV</sub>.

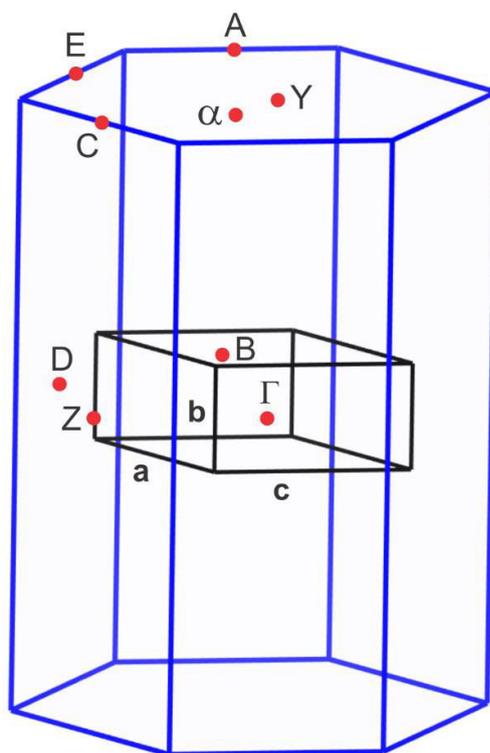
Átomo	Mulliken	Hirshfeld
C1	0.67	0.18
O1	-0.61	-0.13
O2	-0.67	-0.21
N1	-0.38	-0.05
N2	-0.82	-0.17
H1	0.49	0.09
H2	0.45	0.10
H3	0.44	0.10
H4	0.43	0.10

Os átomos de oxigênio, O1 e O2, apresentaram cargas negativas em ambos os métodos de análise, sendo de -0.13e e -0.21e na análise de Hirshfeld e -0.61 e -0.67 na análise de Mülliken, respectivamente, onde e é a carga fundamental.

Na análise de Mülliken, o átomo com menor carga (mais negativo) foi o N2, com carga de -0,82e. Em contraste, o método de Hirshfeld nos mostra que o átomo com maior densidade eletrônica (menor carga) é o átomo de oxigênio O2. Em ambos os métodos, o átomo que apresentou maior carga foi o átomo de carbono, com carga de 0.67e (MPA) e 0.18e (HPA).

A estrutura de bandas de Kohn-Sham descreve as autoenergias  $E_n(\mathbf{k})$  como função de um conjunto de números quânticos que são componentes de um vetor de onda  $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3)$ , onde n é o número da banda. Usualmente, a primeira zona de Brillouin (BZ) é usada para calcular essas autoenergias ao longo de caminhos contendo pontos de alta simetria. A estrutura de bandas do cristal de hidroxureia foi calculada ao longo de um caminho na zona de Brillouin, Figura 3.4, contendo os pontos de alta simetria:  $\Gamma (0, 0, 0)$ ,  $\mathbf{Z} (0, 0, \frac{1}{2})$ ,  $\mathbf{Y} (0, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $\mathbf{C} (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $\mathbf{A} (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $\mathbf{E} (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $\mathbf{B} (-\frac{1}{2}, 0, 0)$ ,  $\mathbf{D} (-\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  e o ponto especial  $\alpha (-0.419, 0.419, 0)$ , que é o ponto onde se encontra o topo da banda de valência.

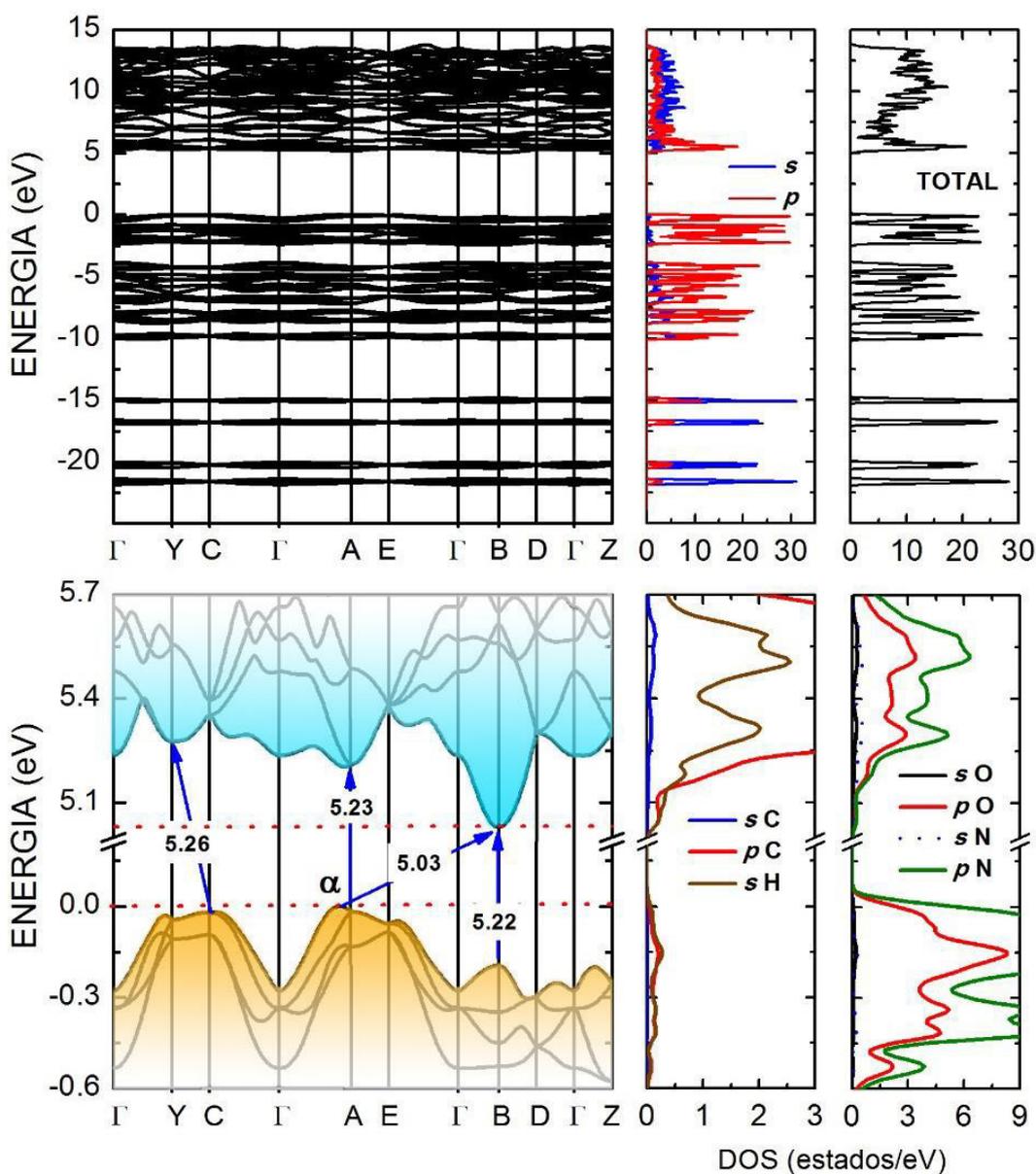
**Figura 12** - Primeira zona de Brillouin do cristal monoclinico de hidroxureia contendo os seguintes pontos de alta simetria:  $\Gamma (0, 0, 0)$ ,  $\mathbf{Z} (0, 0, \frac{1}{2})$ ,  $\mathbf{Y} (0, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $\mathbf{C} (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $\mathbf{A} (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $\mathbf{E} (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $\mathbf{B} (-\frac{1}{2}, 0, 0)$ ,  $\mathbf{D} (-\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  e o ponto especial  $\alpha (-0.419, 0.419, 0)$ .



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

A estrutura eletrônica do cristal de hidroxureia e a respectiva densidade de estados são apresentadas na Figura 3.5. Os valores foram ajustados para assegurar que o maior valor para a banda de valência fosse 0 eV. A banda de valência é dominada por estados  $p$ , mas estados  $s$  tem relevância na contribuição para os níveis de energia acima de 7 eV. De fato, é possível observar que a principal contribuição para a banda de valência é de estado  $p$  do átomos de nitrogênio e oxigênio. A banda de condução possui contribuição marjoritária de orbitais  $2p$  do carbono e  $1s$  do hidrogênio, seguido por uma menor contribuição de orbitais  $2p$  do oxigênio.

**Figura 13** - Estrutura de bandas do cristal de hidroxuiureia. Topo: Estrutura de bandas eletrônica completa (esquerda) na faixa de -10 à 15 eV como a densidade de estados parcial (s e p) e total (esquerda). Base: estrutura de bandas próximo ao gap (esquerda) com a densidade de estados parcial (s e p) por átomo.

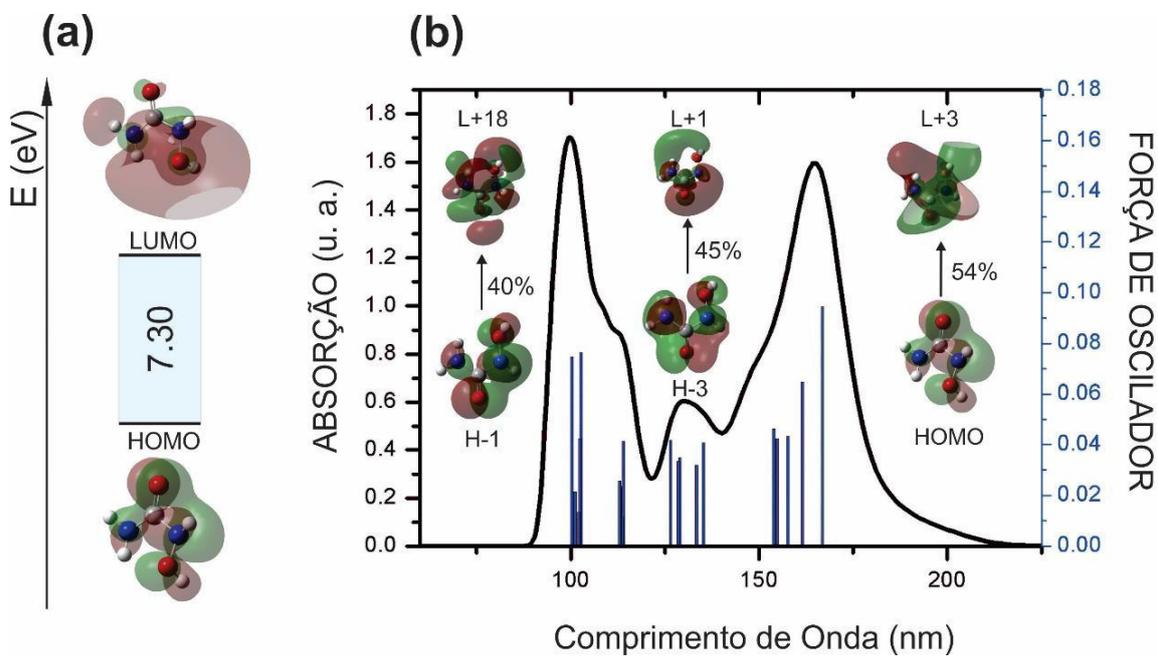


**Fonte:** Elaborada pelo autor.

A estrutura de bandas de Kohn-Sham ao redor do gap, apresenta um gap indireto (principal) de 5.03 eV, na direção  $\alpha \rightarrow \mathbf{B}$ . Há também a presença de outros gaps secundários, sendo um indireto de 5.26 eV na direção  $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{Y}$  e dois diretos, um na direção  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}$  de 5.23 eV e outro na direção  $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{B}$  de 5.22 eV. Como pode-se

observar, o valor do gap obtido via DFT difere do valor obtido experimentalmente, Figura 3.2, em -0.3 eV (-5.63%). De fato, cálculos de DFT tendem a subestimar o valor de gaps de energia em semicondutores em 30-100%. Isso nos mostra uma boa concordância entre o resultado obtido via DFT e o resultado experimental, indicando uma boa convergência eletrônica do cristal de hidroxureia. Com intuito de minimizar o erro na descrição do gap teórico, foi implementado a correção pelo método  $\Delta$ -sol, onde o cálculo do mesmo foi feito com o uso do funcional GGA puro. O gap de energia corrigido com esta aproximação foi de 5.47 eV, uma diferença de 0.14 eV (2.78%) em relação ao gap obtido experimentalmente. Assim, a descrição com a utilização do método  $\Delta$ -sol foi melhor que aquela obtida via cálculo de DFT convencional. O gap de energia entre os níveis HOMO e LUMO da molécula de hidroxureia solvatada, calculada com uso de teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT, do inglês *Time Dependent Density Functional Theory*) foi de 7.30 eV, como ilustrado na figura 3.6(a) O espectro de absorção na região de UV-Vis da molécula de hidroxureia solvatada em água, na descrição da teoria do funcional da densidade dependente do tempo é apresentado na Figura 3.6(b). Dois picos de absorção ocorrem em  $100.21 \text{ cm}^{-1}$  e  $165.23 \text{ cm}^{-1}$ . O primeiro, como sugerido pelo cálculo de DFT, possui maior contribuição de transições entre o nível HOMO-1 (H-1) para o nível LUMO+18 (L+18) (40%). O segundo pico (em  $165.23 \text{ cm}^{-1}$ ) tem contribuição dominante da transição entre HOMO $\rightarrow$ L+3 (54%). Há dois picos de menor intensidade, em  $114.03$  e  $135.25 \text{ cm}^{-1}$ , com contribuições majoritárias de transições entre H-4 para L+1 (68%) e H-3 para L+2 (45%), respectivamente.

**Figura 14** - (a) gap de energia entre os orbitais HOMO-LUMO da molécula de hidroxureia solvatada em água; (b) espectro de absorção na região do ultravioleta/visível da molécula de hidroxureia solvatada em água. As principais contribuições para a transição são explicitadas



Fonte: Elaborada pelo autor.

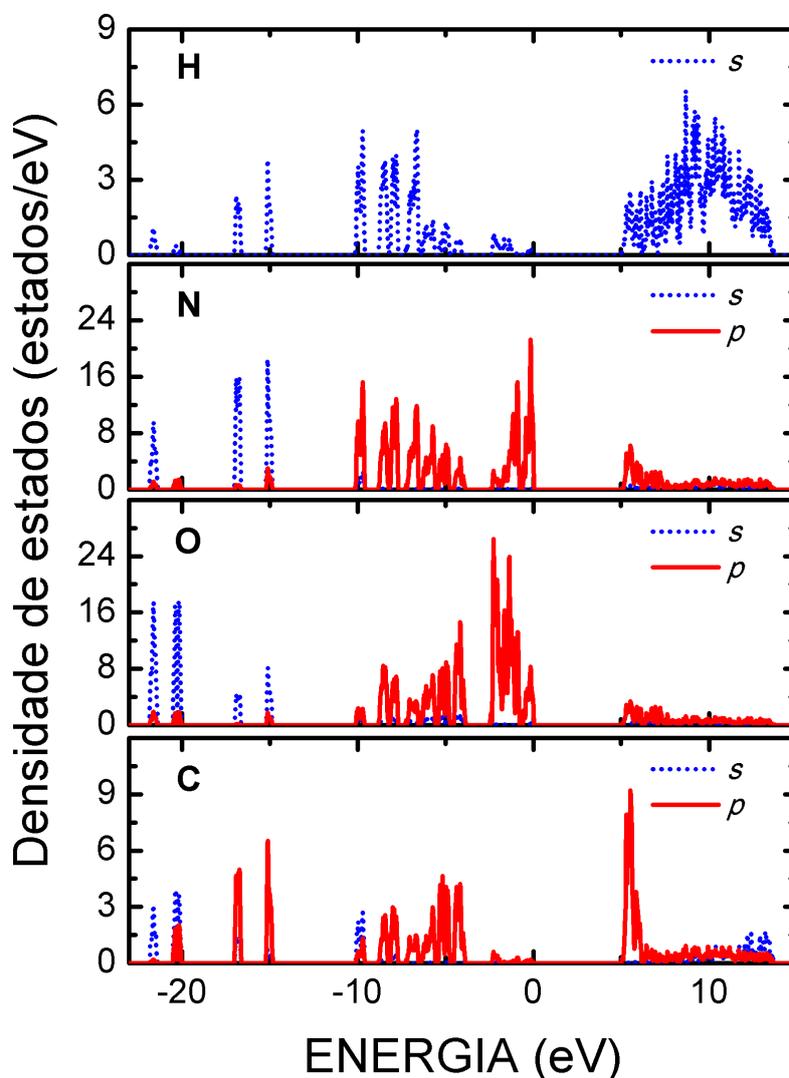
Outras contribuições observadas para o espectro de absorção na região do UV-Vis da molécula de hidroxureia, solvatada em água, pode ser encontrada na Tabela 3.3.

**Tabela 4** - Contribuições das principais transições observadas no espectro de UV-Vis da molécula isolada de hidroxiureia solvatada em água, usando método TD-DFT. Os cálculos foram feitos usando o funcional B3LYP e a base 6-311G++(d,p).

Comprimento de onda (nm)	HOMO (H)	LUMO (L)	Contribuição (%)
100.21	-7	0	10
	-6	+1	11
	-5	+4	10
	-1	+18	40
	-7	+1	3
	-5	+5	2
	-2	+17	9
114.03	-4	+1	68
	-1	+12	10
	-5	+1	5
	-1	+13	2
135.24	-3	+2	45
	-3	+3	32
	-1	+7	10
	-2	+8	2
	0	+8	3
165.23	-1	+3	13
	0	+3	54
	-2	+1	5
	-2	+3	7
	-1	+2	9
	0	+4	2

A densidade de estados, figura 3.7, mostra as principais contribuições para formação dos níveis de energia molecular. Os níveis mais energéticos (>5 eV) possuem maior contribuição de estados *s* do hidrogênio e estados *p* do carbono. Já os orbitais mais internos, com energias entre -5 e -10 eV, possuem principal contribuição de estados *p* do átomo de nitrogênio, seguido por contribuições de estados *p* do carbono e oxigênio bem como estados *s* do hidrogênio.

**Figura 15** - Densidade parcial de estados por átomo para o cristal de hidroxiiureia calculado no nível de teoria GGA+TS<sub>830</sub>.



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

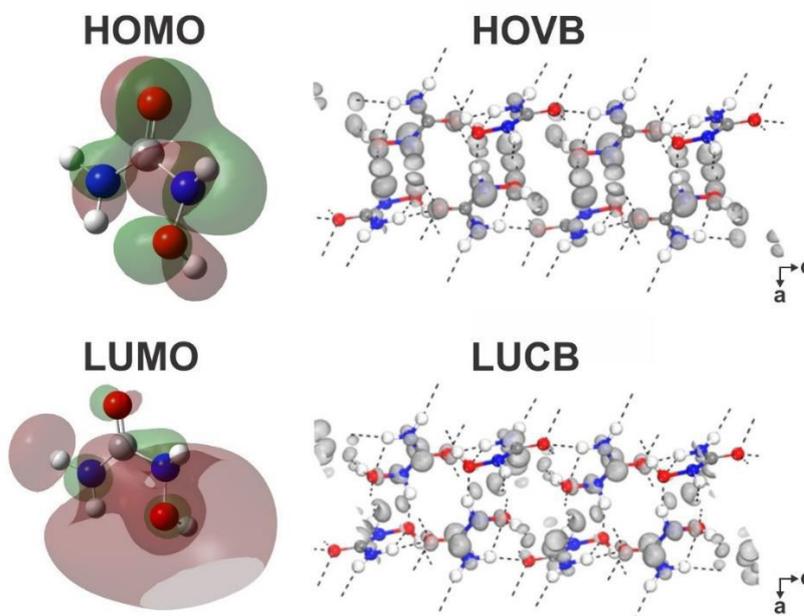
Os estados com energia próxima a -15 eV, segundo os resultados de DFT, possuem também contribuições de estados  $p$  do átomo de carbono, além de forte contribuição de estados  $s$  dos átomos de oxigênio. Orbitais mais internos, com energias  $\leq -20$  eV têm maior contribuição de estados  $s$  dos átomos de oxigênio seguidos por contribuições mais fracas de estados  $s$  do nitrogênio e estados  $s$  e  $p$  do carbono.

Os níveis HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) da molécula de hidroxiiureia foram também avaliados e

são mostrados na Figura 3.8 (esquerda). Utilizando a análise populacional de Hirshfeld, foi possível a análise da contribuição dos átomos para a formação dos orbitais moleculares de fronteira. Para o nível HOMO, a maior contribuição vem de estados  $p$  do nitrogênio (48.16%), seguido por estados  $p$  provenientes do átomo de oxigênio (37.65%). Os níveis LUMO possuem contribuição majoritária de estados  $s$  dos átomos de hidrogênio (61.48%), seguido por uma baixa contribuição de estados  $p$  do átomo de nitrogênio. Os átomos de carbono possuem baixa contribuição para formação de ambos os níveis, 7.26% (HOMO) e 7.01% (LUMO).

Os orbitais de fronteira do cristal (Figura 3.8, direita), HOVB (*Highest Occupied Valence Band* em  $\mathbf{k}=0$ ) e LUCB (*Lowest Unoccupied Conduction Band* em  $\mathbf{k}=0$ ), foram também avaliados e comparados, de modo qualitativo, com os orbitais de fronteira da molécula. Observa-se que o nível HOVB possui principal contribuição de orbitais tipo  $p$  dos átomos de nitrogênio e oxigênio, logo, podendo ser comparados aos orbitais HOMO da molécula isolada. Entretanto, o nível LUCB apresentou maior caráter  $p$  devido os orbitais  $2p$  dos átomos de carbono, onde a molécula isolada, como foi observado, possui forte caráter  $s$  consequente da maior contribuição de estados  $s$  dos átomos de hidrogênio.

**Figura 16** – Comparação entre os orbitais de fronteira da molécula isolada, HOMO e LUMO, e da molécula de hidroxiureia no estado sólido, HOVB e LUCB, calculados via DFT com funcional B3LYP e base 6-311G++(d,p) (molécula isolada) e GGA+TS<sub>830eV</sub> (estado sólido).

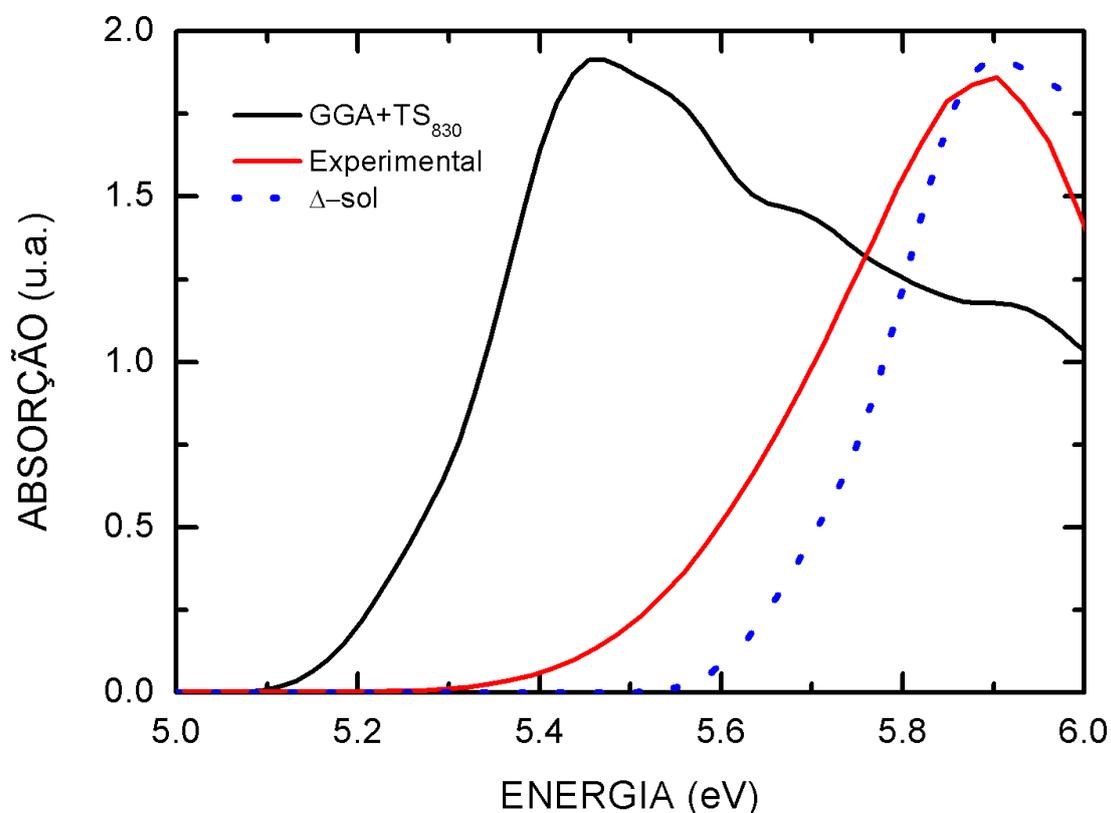


**Fonte:** Elaborada pelo autor.

### 3.3.4 Propriedades óticas

Uma comparação entre os resultados de absorção ótica obtidos experimentalmente, via DFT bem como o deslocamento da curva de absorção teórica gerado pela correção  $\Delta$ -sol pode ser observado na figura 13. Nota-se que ao aplicar a correção  $\Delta$ -sol ao resultado obtido via DFT, há uma boa concordância com a curva experimental. O deslocamento gerado foi de 0.44 eV, reduzindo o erro na descrição do gap de -0.30 eV para 0.17 eV.

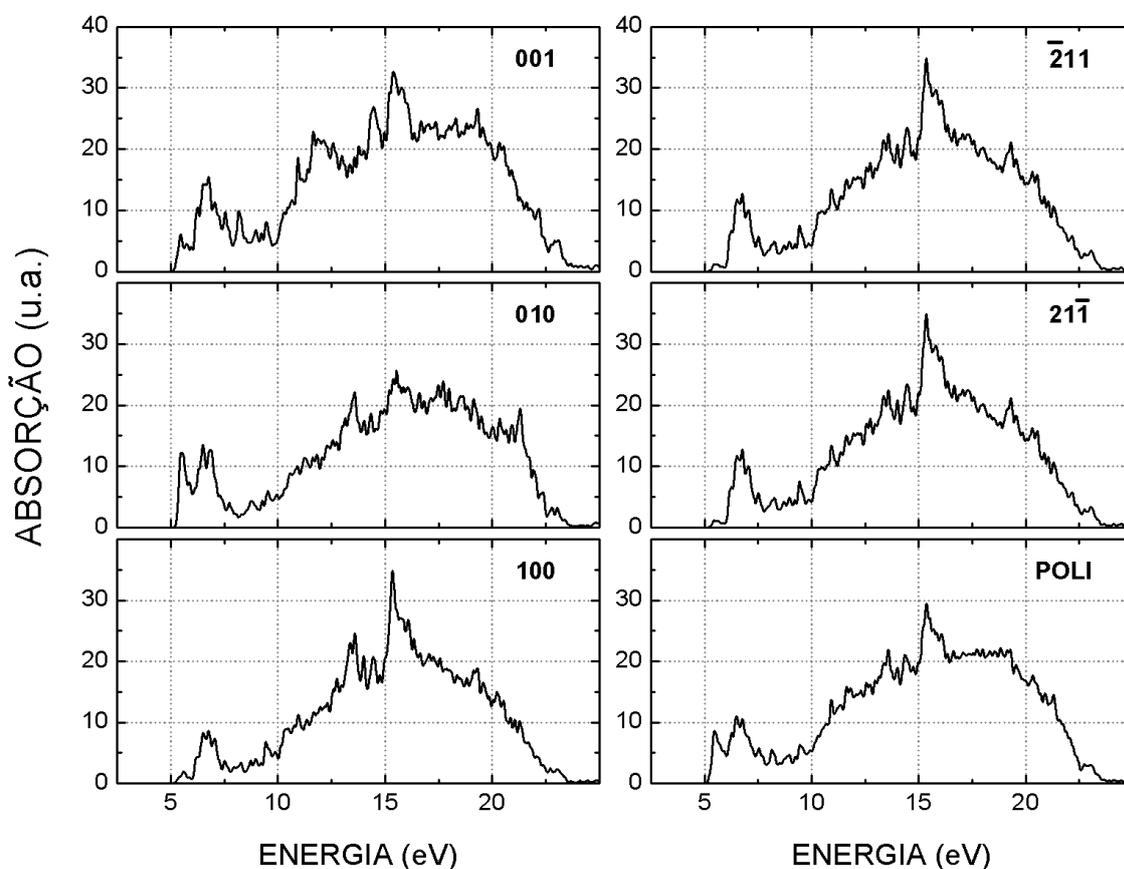
**Figura 17** - Comparação entre a absorção experimental e teórica. O deslocamento gerado pela correção  $\Delta$ -sol também é apresentado.



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Os cálculos de DFT de absorção ótica, Figura 3.10, foram feitos para a amostra policristalina e para luz incidente polarizada em diferentes direções (100, 010, 001, -211 e 21-1). Como observado, o perfil das curvas para as direções de polarização -211 e 21-1 (direção dos planos moleculares) são similares, com alguma semelhança no perfil apresentado para a curva de absorção na direção 100. Entretanto, quando as curvas nas direções 100, 010 e 001 são comparadas, observa-se forte caráter anisotrópico, principalmente na faixa de 5 à 10 eV e 11 à 17.5 eV. Além disso, há a presença de um pico pronunciado, entre 15 e 16 eV, para todas as direções.

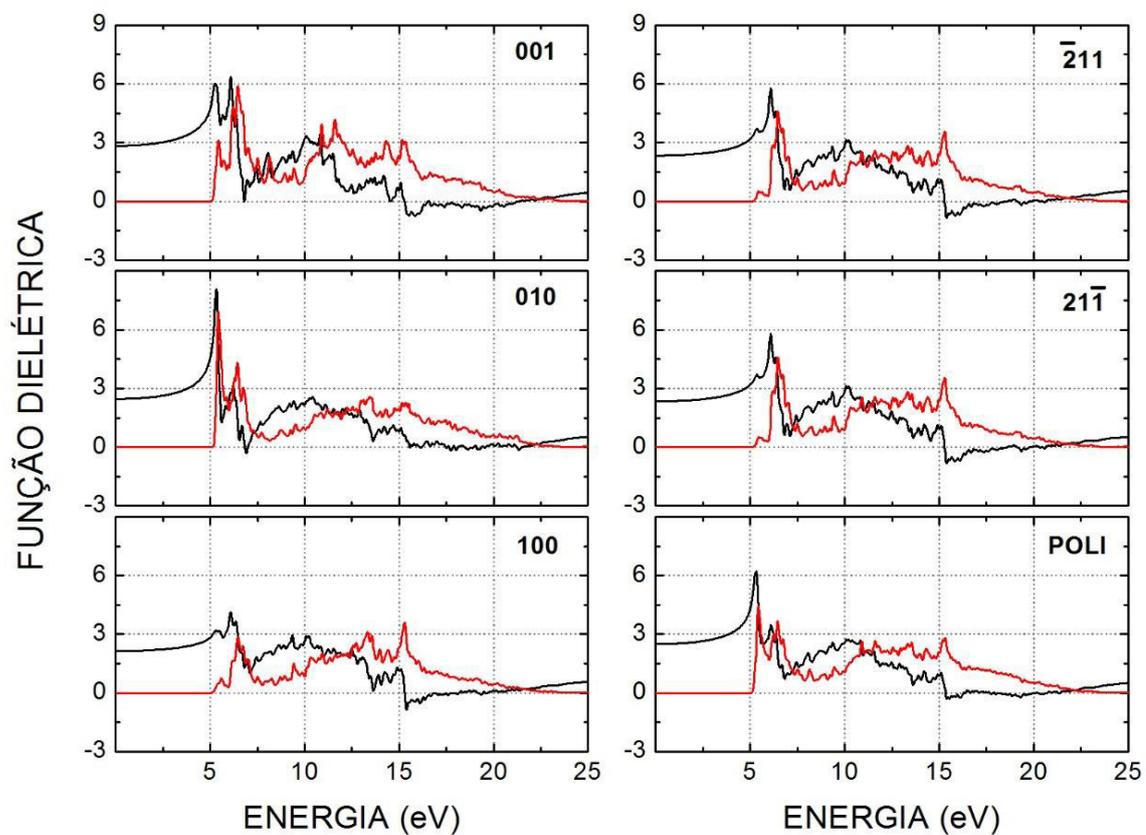
**Figura 18** - Absorção calculada por DFT para o cristal de hidroxureia em diferentes direções de polarização da luz incidente, bem como para a amostra policristalina.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A função dielétrica dos cristais também foram calculadas e analisadas nas mesmas direções de luz incidente usado para análise de absorção, Figura 3.11. A função dielétrica é definida como  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , no qual  $\varepsilon_1$  é parte real e  $\varepsilon_2$  a parte imaginária. A parte imaginária,  $\varepsilon_2$ , é proporcional a absorção da amostra já discutida. Para luz polarizada na direção dos planos moleculares,  $\bar{2}11$  e  $21\bar{1}$ , a parte real e imaginária da função dielétrica exibem comportamentos similares, com  $\varepsilon_1$  tendo início em 2 eV indo a 0 em 20 eV. Para a direção 010, o máximo de  $\varepsilon_1$  ocorre em, aproximadamente, 5 eV, já para as outras direções analisadas, o máximo ocorre próximo à 6 eV. O mínimo, para 010, ocorre em torno de 7 eV. Para todas as outras direções, o mínimo ocorre em 15 eV.

**Figura 19** - Função dielétrica calculada via DFT para o cristal de hidroxieuia considerando diferentes direções de polarização de luz incidente, bem como para a amostra policristalina.



Fonte: Elaborada pelo autor.

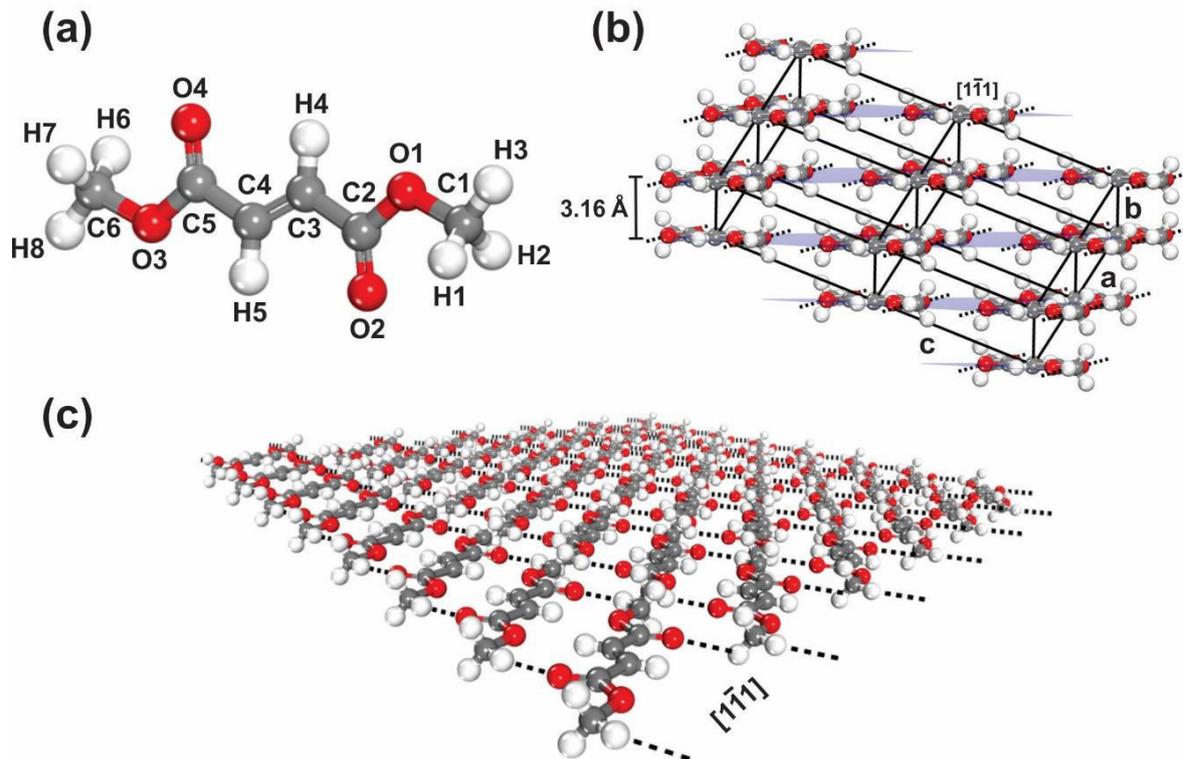
#### 4 FUMARATO DE DIMETILA

O próximo estudo apresentado nesta tese, diz respeito as propriedades moleculares e de estado sólido do Fumarato de dimetila (sigla em inglês, DMF). Primeiramente será feita uma descrição mais detalhada das características desses dois sistemas, molecular e cristalino, com a posterior apresentação da metodologia aplicada, bem como dos cálculos e medidas experimentais realizadas, sob este material. O Fumarato de dimetila é uma molécula orgânica formada por dois grupos ésteres ligados, em lados opostos, à um fragmento etileno. Como mencionado anteriormente, esta molécula possui três principais conformações de menor energia, que variam de acordo com a posição adotada pelos grupos estéres, sendo elas: *cis-cis*, na qual o metila do grupo éster adota, preferencialmente, uma configuração *cis* (C-O) com ângulo (CH<sub>3</sub>-O-C=O) igual à 0°; *cis-trans*, na qual o metila de um dos grupos ésteres adota uma configuração *cis* (C-O) com ângulo (CH<sub>3</sub>-O-C=O) igual à 0° e o outro uma configuração *trans* (C-O) com ângulo (CH<sub>3</sub>-O-C=O) igual à 180°; e, por fim, *trans-trans*, na qual a configuração adotada pelos dois metil dos grupos éster tem configuração *trans* (C-O) com ângulo (CH<sub>3</sub>-O-C=O) de 180° (LOPES; LAPINSKI; FAUSTO, 2002). A energia necessária para a conversão de uma conformação *cis* para *trans*, por rotação do grupo éster, é de cerca de 30 – 50 kJ/mol. A conformação de mais baixa energia observada para a molécula de DMF foi aquela na qual a configuração *cis-cis* é adotada, possuindo simetria C<sub>2h</sub>, segundo Lopes *et al.* (LOPES; LAPINSKI; FAUSTO, 2002), enquanto a molécula com maior energia possui conformação *trans-trans*. Lopes *et al.* atribuiu a maior estabilidade ao confômero *cis-cis* devido às duas ligações de hidrogênio fracas formadas entre o átomo de oxigênio da carbonila e o correspondente átomo hidrogênio β, formando um anel de cinco membros.

No cristal, a molécula de DMF encontra-se em uma conformação completamente planar, com a mesma conformação *cis-cis* adotada pela molécula isolada, e grupo de simetria *2/m*. O cristal é triclinico com grupo espacial P-1 e parâmetros de rede  $a = 3.868 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.643 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.364 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 100.843^\circ$ ,  $\beta = 100.289^\circ$  e  $\gamma = 105.706^\circ$ , com  $Z = 1$ . As moléculas de DMF interagem, com suas vizinhas, por intermédio de um contato entre um átomo de hidrogênio da metila com o átomo de

oxigênio da carbonila, formando camadas moleculares na direção 110. Segundo Kooijman *et al.* (KOOIJMAN *et al.*, 2004), essa distância entre o hidrogênio e o oxigênio, na ligação de hidrogênio que conecta as moléculas de DMF, é de 2.48 Å, sendo 0.24 Å menor que a soma dos raios de van der Waals. Assim como na molécula isolada, há uma contribuição para estabilização da molécula de DMF no cristal devido a formação de fracas ligações de hidrogênio intramolecular, C1-H1...O1, com distância H1...O1 de 2.65 Å (KOOIJMAN *et al.*, 2004). As moléculas de DMF se arranjam, no cristal, de tal forma que os planos moleculares crescem na direção  $[1\bar{1}1]$ . A Figura 4.1 mostra a representação dos sistemas molecular (a) e cristalino (b), bem como o plano molecular formado no cristal (c), da molécula de Fumarato de dimetila.

**Figura 20** - (a) molécula de Fumarato de dimetila (DMF); (b) Planos formados pelas moléculas de Fumarato de dimetila na célula unitária; e (c) Planos formado pelas moléculas de DMF na direção de crescimento  $[1\bar{1}1]$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

No presente trabalho, foram estudadas as propriedades estruturais, óticas e eletrônicas do cristal de triclinico de DMF, bem como as propriedades eletrônicas de uma monocamada de DMF e da molécula isolada, sob formalismo da teoria do funcional da densidade. Para a molécula isolada, o espectro de UV-Vis em etanol foi calculado dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade dependente do tempo (sigla em inglês, TD-DFT), os resultados foram então comparados com dados experimentais. O gap HOMO-LUMO calculado para a molécula foi de 4.28 eV. Já na fase cristalina, os cálculos foram feitos utilizando os funcionais LDA e GGA, ambos com e sem adição de correção de dispersão, e o método  $\Delta$ -sol foi aplicado afim de se corrigir o valor de gap de energia estimado. O funcional GGA adicionada a correção de dispersão proposta por Tkatchenko e Scheffler (TS) (TKATCHENKO; SCHEFFLER, 2009) apresentou melhor concordância com os dados cristalográficos, com desvio máximo de 0.06 Å para o parâmetro *b*. Este mesmo nível de teoria foi, então, utilizado para o cálculo de otimização, bem como das propriedades optoeletrônicas da monocamada de DMF. A análise da estrutura de bandas de Kohn-Sham mostrou que o sistema triclinico do DMF na forma cristalina, possui um gap indireto, com valor de 3.12 eV, o qual difere dos resultados experimentais por 0.89 eV (4.01 eV). Com a aplicação do método  $\Delta$ -sol, o gap foi corrigido para um valor de 3.95 eV, diminuindo o erro para -0.06 eV (-1.50%). Para a monocamada de DMF, a estrutura de bandas calculada apresentou um acréscimo de 0.14 eV, indo para 3.26 eV. Diante disto, observou-se que a ausência de interações entre as moléculas fez com que o gap de energia entre os orbitais de fronteira aumentasse, de modo que  $\text{Gap}_{\text{cristal}} < \text{Gap}_{\text{monocamada}} < \text{Gap}_{\text{molécula}}$ .

#### 4.1 Difração de raios-X e medidas de absorção

A medida de difração de raios-X (DRX) foram feitas em temperatura ambiente (25 °C), utilizando um difratômetro XPert – Panalytical operado em kV e 40 mA, onde aplicou-se uma fonte de Co-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.7890 \text{ \AA}$ ). A amostra para as medidas de difração de raios-X foi obtida na Sigma-Aldrich, possuindo pureza >97%. Os dados foram coletados à temperatura ambiente, com ângulos de espalhamento na faixa de 10 à 80°, aplicando-se uma etapa de *scanning* de 0.02°.

Para a análise de absorção de luz de DMF em solução, dissolveu-se a amostra com 97% de pureza (obtida da Sigma-Aldrich) em etanol anidro (12.5 mg/L). Após o preparo da amostra, foi utilizado um espectrômetro Genesis 10S UV-Visível da Thermo Scientific para medida de absorção. A curva de absorção foi estudada na faixa de 200 à 800 nm, à temperatura ambiente. Os dados espectrais foram expressados como absorbância (A, em unidades arbitrárias) *versus* comprimento de onda (em nm), bem como em energia.

A medidas de absorção da amostra sólida de Fumarato de dimetila, obtida, também, da Sigma-Aldrich (pureza > 97%), foram feitas utilizando um espectrômetro Varian Cary 5000 UV-Visível NIR, equipada com porta amostras sólido. As amostras foram produzidas pela mistura do pó de DMF com KBr, afim de fabricar pastilhas da mistura. A faixa de comprimento de onda estudada foi a mesma utilizada nas medidas de DMF em solução, sendo aplicado correção de fundo e de linha de base quando necessário.

#### 4.2 Métodos computacionais

Os parâmetros de rede e coordenadas atômicas da estrutura cristalina do Fumarato de dimetila (KOOIJMAN et al., 2004) foram otimizados dentro do formalismo DFT [85, 86], implementado no código CASTEP (CLARK et al., 2005). Dois diferentes funcionais de correlação e troca foram aplicados, LDA (*Local Density Approximation*) e GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Para o primeiro, foi utilizado uma parametrização sugerida por Cerpeley, Alder, Perdew e Zunger (CAPZ) [88, 89] e, para o funcional GGA, a parametrização sugerida para Perdew, Burke e Ernzerhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) foi adotada. Afim de se estudar a influência

de forças dispersivas, foram aplicados diferentes métodos de simulação para correção destas, sendo eles: esquema proposto por Ortmann, Beschtedt e Schmidt (OBS) (ORTMANN, F.; BECHSTEDT, F.; SCHMIDT, W. G., 2006) para o LDA; e dois diferentes esquemas para o funcional GGA, o primeiro proposto por Grimme (GRIMME, 2006) e um segundo por Tkatchenko e Scheffler (TS) (TKATCHENKO; SCHEFFLER, 2009). Para descrição dos elétrons nucleares e de valência, foi aplicado um pseudopotencial de norma conservada (HAMANN; SCHLÜTER; CHIANG, 1979b), no qual adota as seguintes configurações eletrônicas: H ( $1s^1$ ); C ( $2s^2 2p^2$ ); e O ( $2s^2 2p^4$ ).

Para calcular as integrais no espaço recíproco, uma amostragem de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976)  $4 \times 3 \times 2$  foi utilizada. O estudo da influência da base foi feito aplicando-se dois distintos valores de energia de corte, 830 eV (1100) eV, com respectivas tolerâncias nos parâmetros de convergência:  $5.0 \times 10^{-6}$  ( $1.0 \times 10^{-6}$ ) eV/átomo para energia; 0.01 (0.001) eV/Å para força máxima; 0.02 (0.003) GPa para pressão máxima; e  $5.0 \times 10^{-4}$  ( $1.0 \times 10^{-4}$ ) Å para deslocamento máximo. A otimização da célula unitária foi feita pela aplicação de um minimizador proposto por Pfrommer *et al.* (BFGS) (PFROMMER *et al.*, 1997). Uma comparação entre os resultados dos cálculos de DFT aponta que o menor valor de energia de corte (830 eV) já foi suficiente para atingir uma boa convergência, sendo assim, utilizado para os cálculos das propriedades estruturais, óticas e eletrônicas do cristal triclinico do Fumarato de dimetila. A estrutura de bandas de Kohn-Sham foi obtida em conjunto com a densidade de estados parcial (por átomo) e total. As propriedades óticas, absorção ótica e função dielétrica, foram analisadas em diferentes direções de luz plano polarizada (100, 010, 001, 110 e  $1\bar{1}1$ ), bem como para a amostra policristalina. Para correção no valor do gap de energia teórico, foi aplicado o método  $\Delta$ -sol (CHAN; CEDER, 2010), onde utilizou-se os parâmetros de rede experimentais. A utilização desta correção é necessária desde que cálculos de DFT tendem a predizer valores de gaps de semicondutores, isoladores e sistemas fortemente correlacionados com erros entre 30-100% (HASNIP *et al.*, 2014), devido aos problemas com descontinuidades do funcional de correlação e troca mencionados anteriormente [96–98]. Para as monocamdas de DMF, foi utilizado o nível de teoria GGA+TS<sub>830eV</sub> para a otimização e cálculo das propriedades optoeletrônicas do mesmo.

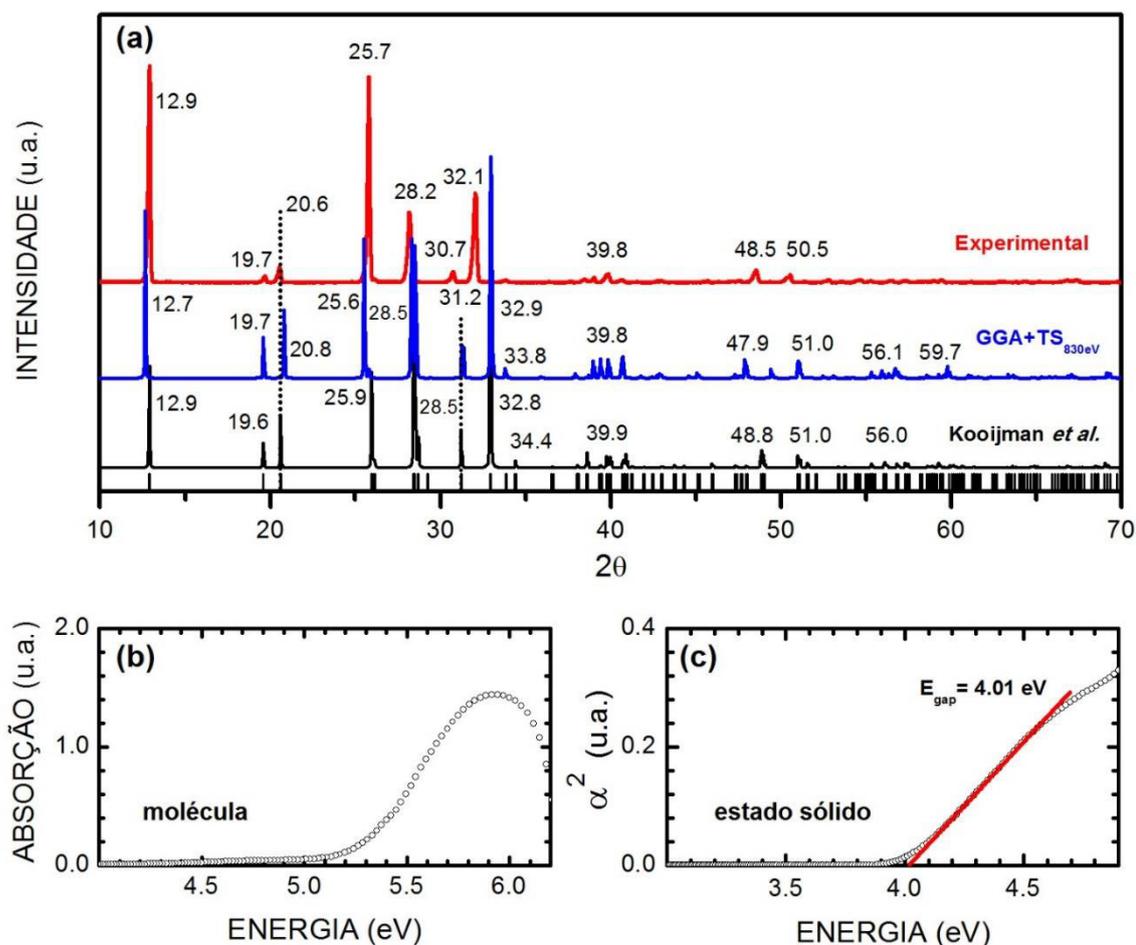
O programa Gaussian09 (FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; BARONE, V.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; LI, X.; CARIATO, M.; MARENICH, A.; BLOINO, J.; JANESKO, B. G.; GOMPERS, R.; MENNUCI, B.; HRATCHIAN, H. P., ORTIZ, J. V.; ET AL., 2009) foi utilizado para otimização da geometria, assim como para os cálculos dos níveis HOMO e LUMO, da molécula, utilizando o funcional híbrido B3LYP (LEE; YANG; PARR, 1988) com a adição de uma base 6-311G++ (d,p). A otimização de geometria foi feita em dois ambientes, vácuo e com a molécula solvatada em etanol, onde o último se aplicou um modelo de contínuo polarizável (PCM) (MIERTUŠ; SCROCCO; TOMASI, 1981) para simular o efeito do solvente. A análise de espectro de UV-Vis da molécula de DMF, solvatada em etanol, foi feita com o programa *Gausssum* (O'BOYLE; TENDERHOLT; LANGNER, 2008).

### **4.3 Resultados e discussão**

#### **4.3.1 Difração de raios-X e medidas de absorção**

As medidas de raios-X foram feitas na amostra em pó que foi utilizada para medidas de absorção. Esses resultados foram então comparados com o padrão de difração de raios-X do cristal de DMF utilizado como input nos cálculos de DFT, Figura 4.2. É possível observar uma boa concordância entre os dados teórico e experimental. Esta concordância aponta que a estrutura cristalina usada como input nos cálculos de DFT corrobora com a estrutura cristalina a amostra de DMF utilizada para as medidas experimentais.

**Figura 21** - (a) Comparação entre os dados de difração experimental e teórico do cristal de DMF; (b) espectro de absorção na região do UV-Vis da molécula de DMF solvatada em etanol; (c) espectro de absorção de luz do cristal triclinico de DMF. O gap de energia estimado para o estado sólido é explicitado.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O espectro de UV-Vis da molécula de DMF em solução de etanol, Figura 4.2 (b), apresenta um pico largo iniciando em 5.25 eV, com valor máximo de absorção em, aproximadamente, 6 eV. Como será observado posteriormente, o cálculo do espectro de UV-Vis, via TD-DFT, indica que este pico de absorção é devido, principalmente, uma transição entre o nível HOMO-2 (H-2) para o nível LUMO.

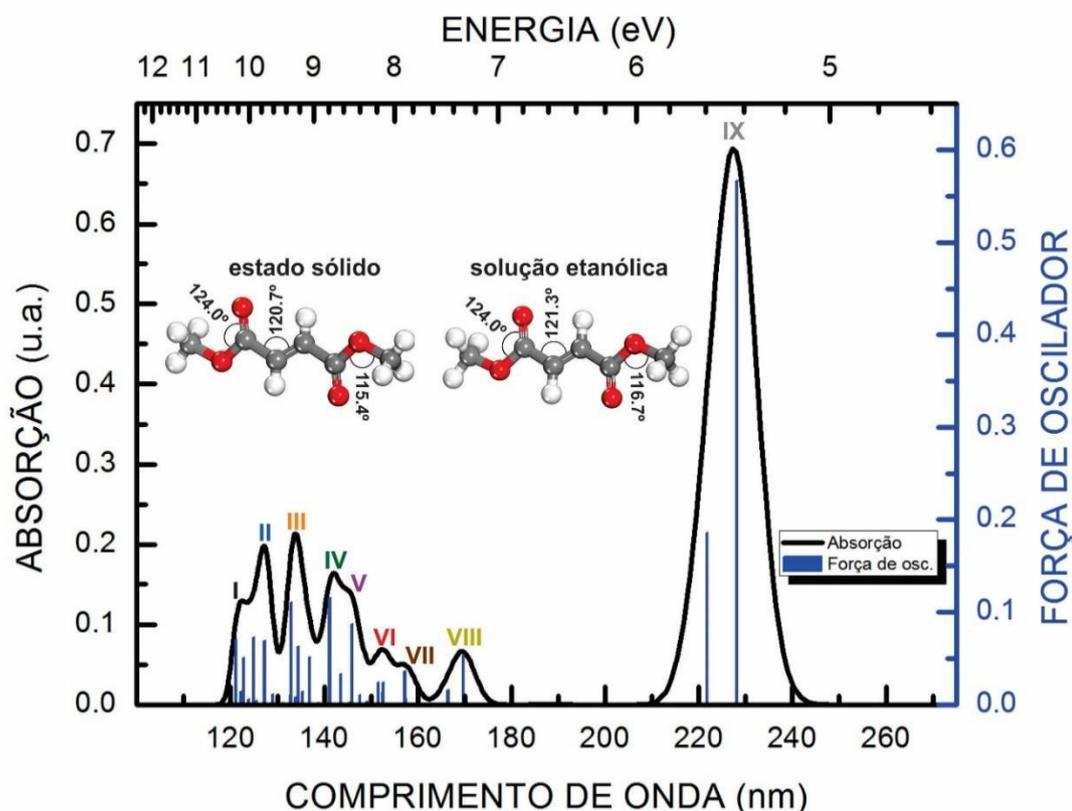
Como discutido anteriormente, o gap de um sistema no estado sólido pode ser obtido avaliando-se a dependência do quadrado (raiz quadrada) do coeficiente de

absorção com a diferença entre a energia do fóton e o gap principal, sendo este direto (indireto), respectivamente. Segundo os cálculos de DFT, o sistema cristalino do DMF possui gap direto. Com isso, a dependência do quadrado do coeficiente de absorção ( $\alpha^2$ ) com a energia do fóton incidente foi avaliada, Figura 4.2 (c). O valor de gap de energia estimado para o estado sólido foi de 4.01 eV. Como esperado, o resultado apresentou valor maior que aquele obtido via DFT, 3.12 eV.

### **4.3.2 Estrutura eletrônica da molécula de DMF**

Uma comparação direta entre os ângulos de ligação na molécula de DMF presente no sistema cristalino e da molécula solvatada em etanol é apresentada na Figura 4.3. Mesmo com a alteração no ambiente químico, no qual a molécula se encontra, a estrutura conformacional foi preservada, com pequenas variações nos ângulos de ligação (maior variação foi observada no ângulo de ligação entre os átomos C1-O1-C2, de 1.238°).

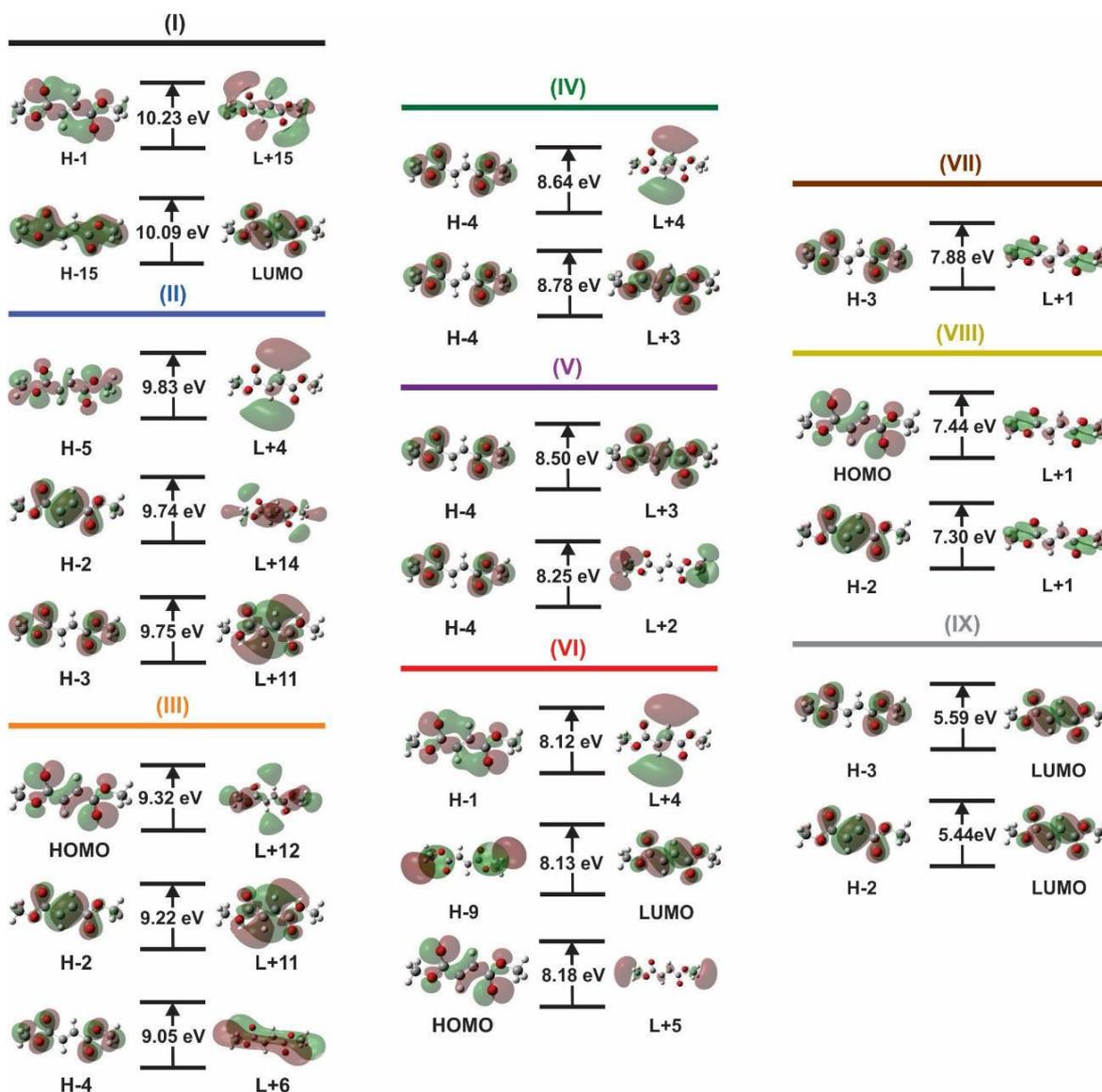
**Figura 22** - Espectro de UV-Vis calculado via TD-DFT para molécula de DMF em solução de etanol. A comparação entre os ângulos de ligação da molécula solvatada e no estado sólido é explicitada.



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

O espectro teórico de absorção na região do UV-Vis da molécula de DMF solvatada em etanol, Figura 4.3, apresentou um total de 9 picos de absorção, sendo um de maior intensidade em  $228.10 \text{ cm}^{-1}$ , transição H-2 para LUMO (98%), e 8 picos de menor intensidade em  $121.10$ ,  $124.87$ ,  $127.27$ ,  $132.97$ ,  $141.19$ ,  $145.92$ ,  $151.58$ ,  $152.67$ ,  $157.24$  and  $169.66 \text{ cm}^{-1}$ . O pico em  $121.10 \text{ cm}^{-1}$  é devido, principalmente, a transição entre o nível H-1 para L+15 (36%). Já o pico localizado em  $127.27 \text{ cm}^{-1}$ , a principal contribuição é devido a transição H-3→L+11 (67%). Em  $132.97 \text{ cm}^{-1}$ , o pico de absorção é devido, principalmente, a à transição HOMO→L+12 (69%). A Figura 4.4 mostra os principais orbitais envolvidos nas transições observadas no espectro de UV-Vis, calculado via TD-DFT, da molécula de DMF em etanol. Podemos observar que a transição HOMO – LUMO não foi observado no espectro de absorção. De fato, os cálculos de TD-DFT apontam que está transição ocorre em  $289.39 \text{ cm}^{-1}$  (4.28 eV), com força de oscilador próxima a zero, sendo uma transição proibida.

**Figura 23** - Principais orbitais envolvidos nas transições observadas no espectro de UV-Vis, calculado via TD-DFT, da molécula de DMF em solução de etanol. Os cálculos foram feitos utilizando o funcional B3LYP com conjunto de base 6-311++g (d,p).

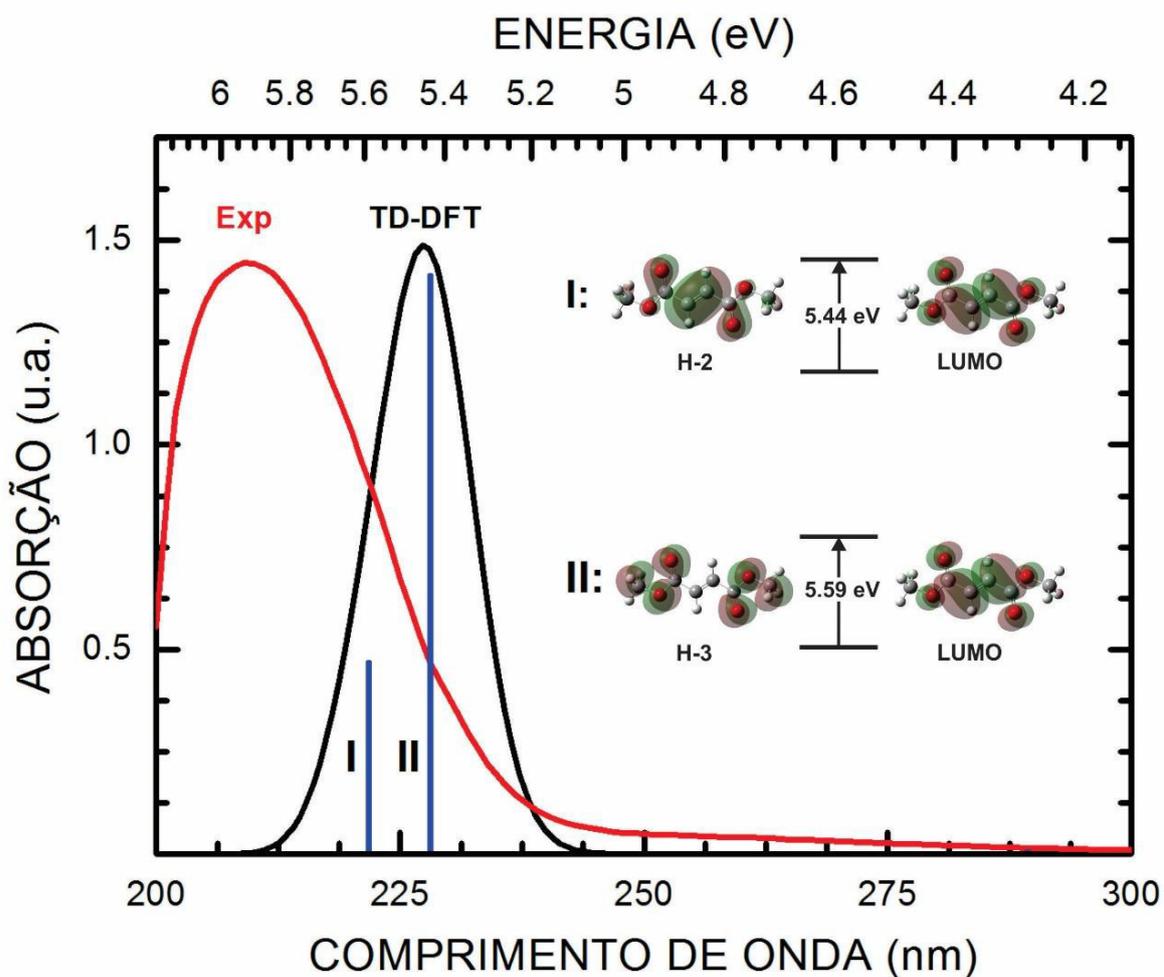


Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma comparação direta entre os resultados experimental e obtida via TD-DFT foi feito, Figura 4.5. Uma boa concordância é encontrada, com erro relativo de aproximadamente 0.4 eV. De fato, é comum encontrar diferenças entre os valores de gap teórico e experimental, uma vez que há uma forte dependência dos valores

teóricos com o nível de cálculo utilizado, por exemplo funcionais e/ou conjunto de bases utilizados.

**Figura 24** - Comparação entre os espectros de UV-Vis teórico e experimental de DMF em etanol. Os principais orbitais envolvidos, na transição na faixa de energia experimental, são explicitados. Os cálculos foram feitos utilizando o funcional B3LYP com conjunto de base 6-311++g (d,p).



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 4.3.3 Otimização geométrica do sistema cristalino de DMF

Para a otimização do cristal triclinico de DMF, foram utilizados dois diferentes funcionais: LDA e GGA, os quais foram, também, utilizados em conjunto com correções de dispersão. Para o funcional LDA a correção proposta por Ortmann, Beschedt e Schmidt (OBS), enquanto para o funcional GGA foram aplicadas as correções propostas por Tkachenko e Scheffler (TS), bem como por Grimme (Gr). Em paralelo, um estudo do tamanho do conjunto de bases foi feito. Os resultados comparativos dos valores de parâmetros de rede obtidos, após a convergência do sistema, é mostrado na Tabela 4.1.

**Tabela 5** - Parâmetros de rede, calculados em diferentes níveis de teoria, do cristal monoclinico de DMF.

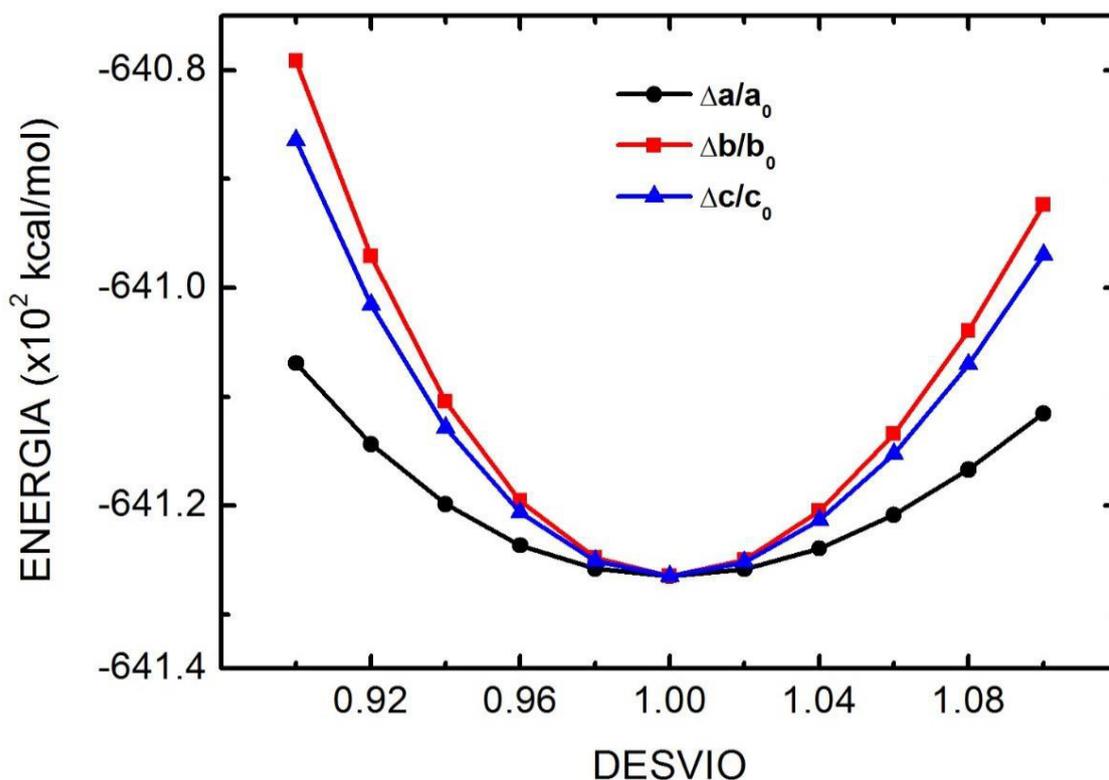
DMF	a	$\Delta a$	b	$\Delta b$	c	$\Delta c$	$\alpha$	$\Delta\alpha$
<b>Exp</b>	3.87	--	5.64	--	8.36	--	100.84	--
<b>LDA<sub>830</sub></b>	3.65	-0.22	5.31	-0.33	8.67	0.31	100.32	-0.52
<b>LDA+OBS<sub>830</sub></b>	3.30	-0.57	5.13	-0.51	7.50	-0.86	103.31	3.53
<b>GGA<sub>830</sub></b>	4.61	0.74	6.01	0.37	9.18	0.82	108.75	7.91
<b>GGA+TS<sub>830</sub></b>	3.88	0.01	5.57	-0.07	8.43	0.07	99.90	0.94
<b>GGA+Gr<sub>830</sub></b>	3.73	-0.14	5.56	-0.08	8.32	0.04	101.09	0.35
<b>LDA<sub>1100</sub></b>	3.64	-0.23	5.31	-0.33	8.62	0.26	100.27	0.57
<b>LDA+OBS<sub>1100</sub></b>	3.30	-0.57	5.13	-0.51	7.49	-0.87	103.31	-0.53
<b>GGA<sub>1100</sub></b>	4.53	0.66	5.92	0.28	9.14	0.78	107.36	6.52
<b>GGA+TS<sub>1100</sub></b>	3.88	0.01	5.58	-0.06	8.43	0.07	99.78	-1.06
<b>GGA+Gr<sub>1100</sub></b>	3.72	-0.15	5.55	-0.09	8.32	-0.04	101.07	0.23

DMF	$\beta$	$\Delta\beta$	$\gamma$	$\Delta\gamma$	d	$\Delta d$
<b>Exp</b>	100.29	--	105.71	--	3.16	--
<b>LDA<sub>830</sub></b>	109.84	9.55	103.24	-2.47	2.78	-0.38
<b>LDA+OBS<sub>830</sub></b>	100.00	-0.29	96.46	-9.25	2.80	-0.36
<b>GGA<sub>830</sub></b>	82.96	-17.33	112.26	6.55	3.73	0.57
<b>GGA+TS<sub>830</sub></b>	100.04	-0.26	104.89	-0.82	3.11	0.05
<b>GGA+Gr<sub>830</sub></b>	102.27	1.98	103.15	-2.56	3.01	0.15
<b>LDA<sub>1100</sub></b>	109.64	9.35	103.13	-2.58	2.78	-0.38
<b>LDA+OBS<sub>1100</sub></b>	99.97	-0.32	96.41	-9.30	2.66	-0.50
<b>GGA<sub>1100</sub></b>	84.15	-16.14	110.81	5.10	4.01	0.85
<b>GGA+TS<sub>1100</sub></b>	100.16	-0.13	105.41	-0.30	3.15	-0.01
<b>GGA+Gr<sub>1100</sub></b>	102.40	2.11	103.06	-2.65	3.00	0.16

Pode-se observar que o funcional que apresentou uma pior descrição dos parâmetros de rede do cristal de DMF foi o GGA ( $\Delta a = -0.79 \text{ \AA}$ ,  $\Delta b = 0.02 \text{ \AA}$ ,  $\Delta c = -1.20 \text{ \AA}$ ,  $\Delta\alpha = -7.34^\circ$ ,  $\Delta\beta = 20.53^\circ$  and  $\Delta\gamma = -3.13^\circ$ ). Estes resultados foram distintos àqueles encontrados na literatura, os quais apontam que o funcional LDA, costumeiramente, obtém valores de parâmetros de rede que apresentam valores que diferem significativamente dos valores experimentais, para cristais moleculares. Esse fato mostra que uma fraca convergência foi alcançada com o funcional GGA. Entretanto, com a adição de correção de forças dispersivas, uma boa convergência é alcançada, na qual a correção proposta por Tkatchenko e Scheffler mostrou qualidade superior, quando comparada com as correções utilizadas, bem como com funcionais puros. Os desvios apresentados para esse nível de cálculo foram de  $\Delta a = -0.01 \text{ \AA}$ ,  $\Delta b = 0.06 \text{ \AA}$ ,  $\Delta c = -0.07 \text{ \AA}$ ,  $\Delta\alpha = 1.00^\circ$ ,  $\Delta\beta = 0.17^\circ$  and  $\Delta\gamma = 0.34^\circ$ , como observado na Tabela 4.1. Com o aumento do conjunto de base, de 830 eV para 1100 eV, não foi observado nenhuma alteração significativa nos valores dos parâmetros de rede, o que mostra que a convergência fora alcançada mesmo quando utilizado uma base menor. Porém, para o funcional GGA puro, uma maior diferença nos valores de parâmetro de rede calculados, quando se varia o tamanho do conjunto de base utilizado, apontam que o mesmo não apresentou uma boa convergência estrutural. Uma análise dos resultados dos valores de parâmetro de rede calculados com o funcional GGA adicionado com a correção proposta por Grimme *et al.* mostra que este também leva a uma melhor descrição do sistema, quando comparado os resultados obtidos com funcional puro. Entretanto, quando comparado com o funcional GGA com a correção TS, esses resultados apresentaram-se com qualidade um pouco menor. As distâncias entre os planos, formados pelas moléculas de DMF no sistema cristalino, também foi calculada. O funcional GGA munido da correção de dispersão TS, com energia de corte de 830 eV, descreveu de forma acurada a distância entre esses planos. De modo contrário, para o funcional GGA puro, foi obtido a pior descrição (maior divergência em relação à distância experimental), o que era esperado uma vez que este não alcançou uma boa convergência estrutural. Com base nisto, foi utilizado o funcional GGA adicionado com a correção TS, com energia de corte de 830 eV, para o cálculo das propriedades optoeletrônicas do cristal triclinico de DMF.

A dependência da energia total com os parâmetros de rede otimizados ( $a_0$ ,  $b_0$  e  $c_0$ ), o qual tiveram seus valores suavemente variados, é apresentado na Figura 4.6.

**Figura 25** - Energia total (E) da célula unitária do DMF com uma função do desvio dos parâmetros de rede ( $\Delta a/a_0$ ;  $\Delta b/b_0$ ;  $\Delta c/c_0$ ), calculados no nível GGA+TS<sub>830</sub>, relativo para os parâmetros  $a_0$ ,  $b_0$  e  $c_0$  convergidos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em ambos os casos, a dependência apresentou um caráter quadrático, com concavidades mais pronunciadas para  $\Delta b$  e  $\Delta c$ . Isto é devido ao fato de que uma maior aproximação ou separação das moléculas no cristal, nessas direções, faz com que haja uma maior variação na energia de interação, via van der Waals neste caso, intermolecular, em consequência de como os planos moleculares estão dispostos no cristal.

#### 4.3.4 Estrutura eletrônica do sistema cristalino de DMF

A análise populacional de Mülliken (MPA) (MULLIKEN, 1955) e Hirshfeld (HPA) (HIRSHFELD, 1977b) também foram analisadas e comparadas para esse sistema, Tabela 4.2. Devido a simetria da molécula de DMF, as cargas apresentadas pelos átomos O1 e O2 foram as mesmas apresentadas para os átomos O3 e O4, respectivamente, com cargas de Hirshfeld de -0.03 (O1/O3) e -0.20 (O2/O4) e, na quadro MPA, de -0.46 e -0.58, respectivamente. Os átomos C2/C5 exibiram maior valor de carga em ambos os métodos de análise, 0.19 (HPA) e 0.65 (MPA), enquanto os átomos C1/C6 e C3/C4 apresentaram cargas de -0.46 e -0.29 (MPA) e -0.04 e -0.03 (HPA), respectivamente.

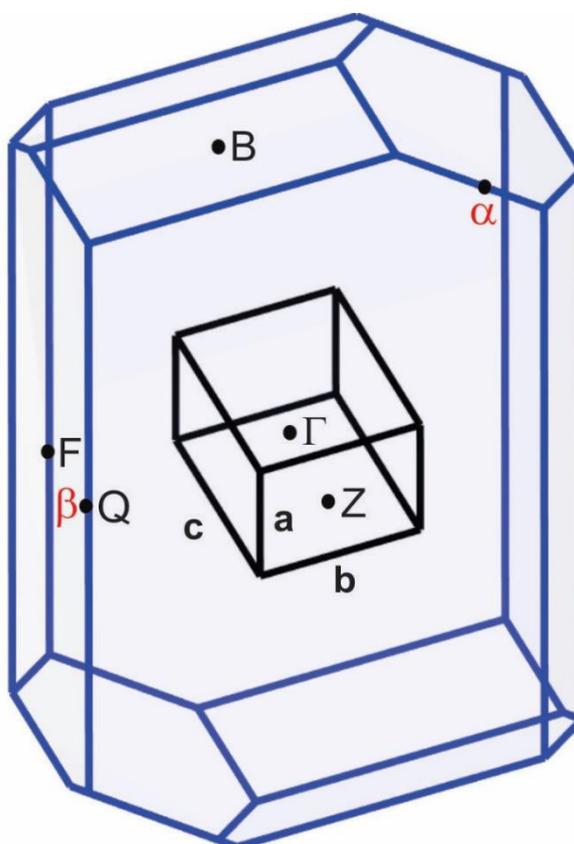
**Tabela 6** - Análise de Mülliken e Hirshfeld para o cristal de DMF calculado no nível GGA+TS<sub>830eV</sub>.

Átomo	Mulliken	Hirshfeld
<b>C1</b>	-0.49	-0.04
<b>C2</b>	0.65	0.19
<b>C3</b>	-0.26	-0.03
<b>C4</b>	-0.26	-0.03
<b>C5</b>	0.65	0.19
<b>C6</b>	-0.49	-0.04
<b>O1</b>	-0.46	-0.07
<b>O2</b>	-0.58	-0.20
<b>O3</b>	-0.46	-0.07
<b>O4</b>	-0.58	-0.20
<b>H1</b>	0.26	0.04
<b>H2</b>	0.28	0.04
<b>H3</b>	0.29	0.04
<b>H4</b>	0.31	0.04
<b>H5</b>	0.31	0.04
<b>H6</b>	0.26	0.04
<b>H7</b>	0.28	0.04
<b>H8</b>	0.29	0.04

A estrutura de bandas de Kohn-Sham, para o cristal triclinico de DMF, foi calculada na zona de Brillouin contendo os seguintes pontos de alta simetria:  $\Gamma$  (0, 0, 0), Z (0, 0.5), F (0, 0.5, 0), Q (0, 0.5, 0.5), B (0.5, 0, 0) e os pontos especiais  $\alpha$  (0.5, -0.5, 0.5) e  $\beta$ , o qual coincidiu com o ponto de alta simetria Q, Figura 4.7. Os pontos  $\alpha$

e  $\beta$  são pontos que representam caminhos perpendicular e paralelo ao plano molecular, respectivamente.

**Figura 26** - Primeira zona de Brillouin do cristal triclínico do DMF. Os pontos de alta simetria  $\Gamma$  (0, 0, 0),  $Z$  (0, 0, 0.5),  $F$  (0, 0.5, 0),  $Q$  (0, 0.5, 0.5),  $B$  (0.5, 0, 0), bem como os pontos especiais  $\alpha$  (0.5, -0.5, 0.5) e  $\beta$  (0, 0.5, 0.5) (em vermelho) são indicados. Os pontos  $\alpha$  e  $\beta$  representa pontos perpendicular e paralelo aos planos moleculares.

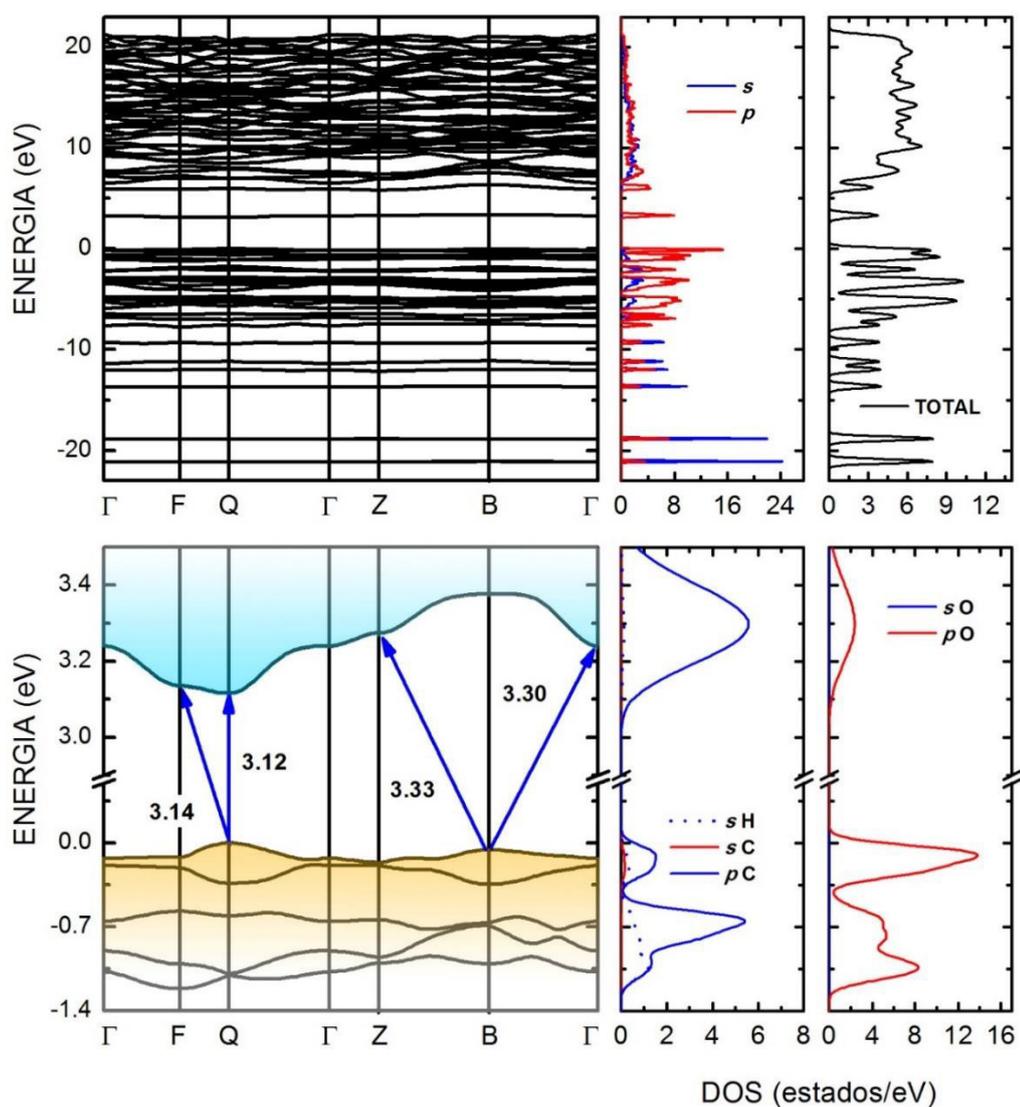


**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Os cálculos de estrutura eletrônica, via DFT, sugerem que o gap eletrônico do cristal triclínico de DMF é direto, Figura 4.8, com valor de 3.12 eV na direção  $Q \rightarrow Q$ , valor este que difere em 0.89 eV do gap experimental estimado [Figura 4.2 (c)]. Como discutido no capítulo da hidroxiiureia, é comum que os gaps, de semicondutores e isolantes, estimados via DFT tenha erros relativos na faixa de 30 – 100%. Também foi observado a ocorrência de outros gaps (indiretos) na direção  $Q \rightarrow F$  de 3.14 eV,  $B \rightarrow Z$

de 3.33 eV e  $\mathbf{B} \rightarrow \Gamma$  de 3.30 eV. Com intuito de corrigir o valor de gap estimado pelo cálculo de DFT, foi aplicado a correção  $\Delta$ -sol, a qual deu um valor de gap corrigido de 3.95 eV, que está em excelente concordância com o gap estimado experimentalmente.

**Figura 27** - Estrutura de bandas de Kohn-Sham do cristal monoclinico de DMF. Superior: Estrutura de bandas total (esquerda), na faixa de energia de -23 à 23 eV, em conjunto com a densidade de estados s, p e total (direita). Inferior: estrutura de bandas em torno do gap (esquerda) em conjunto com a densidade parcial de estados por átomo (direita). Os valores dos gaps observados são explicitados.

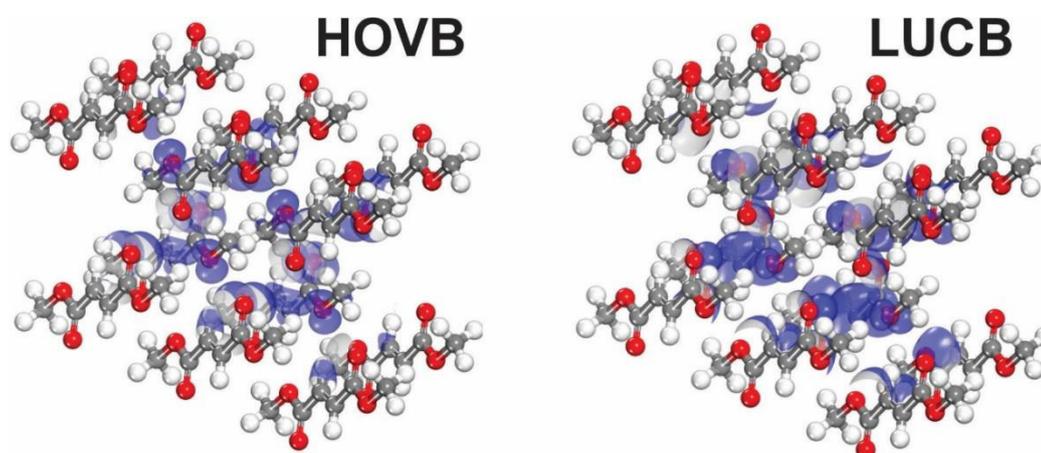


Fonte: Elaborada pelo autor.

Com o auxílio da densidade de estados, observa-se que a banda de valência deste sistema é constituída por contribuições de orbital tipo  $p$  provenientes dos átomos de oxigênio e carbono, no qual o primeiro tem maior contribuição para formação deste nível de energia. Em contrapartida, a banda de condução possui maior contribuição de orbitais  $p$  dos átomos de carbono, com pequena contribuição de orbitais  $p$  provenientes dos átomos de oxigênio. No material suplementar é mostrada a densidade de estados parcial por átomos para toda faixa de energia da estrutura de bandas (total).

Os orbitais de fronteira do cristal, HOVB e LUCB, foram calculados e são apresentados na Figura 4.9. Para ambos, os resultados corroboram, qualitativamente, com as contribuições atômicas observadas na densidade parcial de estados.

**Figura 28** - Orbitais de fronteira, HOVB (do inglês, Highest Occupied Valence Band) e LUCB (do inglês, Lowest Unoccupied Conduction Band), calculados em  $\mathbf{k} = 0$ , do cristal triclinico de DMF.

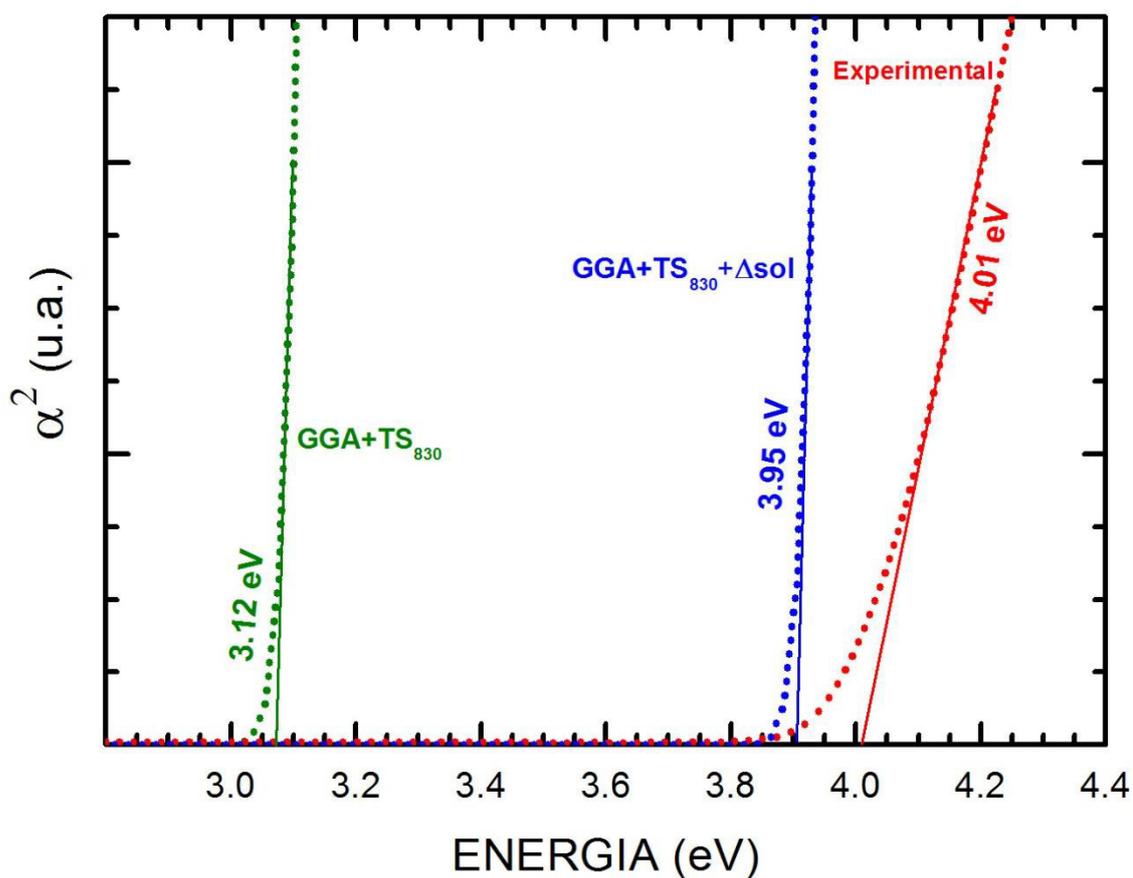


**Fonte:** Elaborada pelo autor.

#### 4.3.5 Propriedades óticas do sistema cristalino de DMF

A Figura 4.10 mostra uma comparação direta das absorções teórica e experimental, bem como o shift rígido na curva teórica consequente da aplicação do método  $\Delta$ -sol, juntamente com os valores dos gaps. Após a aplicação do método de correção  $\Delta$ -sol, o gap foi aumentado em 0.83 eV, indo para 3.95 eV. Com isso, a curva de absorção teórica corroborou com a absorção experimental.

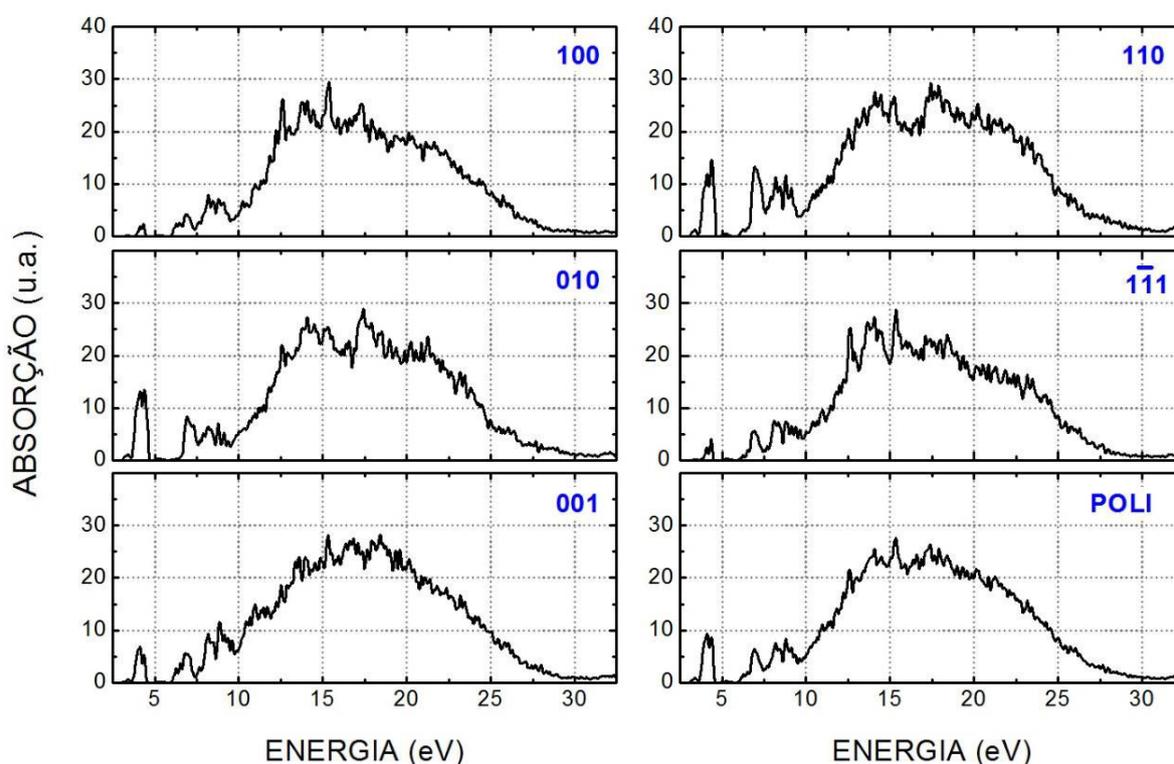
**Figura 29** - Comparação entre os gaps óticos obtidos via DFT (linha verde pontilhada), com a correção  $\Delta$ -sol (linha azul pontilhada) e experimentalmente (linha vermelha pontilhada).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Foi calculado as curvas de absorção para luz plano polarizada, nas direções (100, 010, 001, 110 e  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), bem como para a amostra policristalina, onde se avaliou a absorção em uma ampla faixa de energia, Figura 4.11.

**Figura 30** - Absorção óptica calculada, para cristal de DMF, via DFT para luz plano polarizada nas direções 100, 010, 001, 110 e  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ , bem como para a amostra policristalina. Os cálculos foram feitos utilizando o funcional GGA+TS<sub>830</sub>.



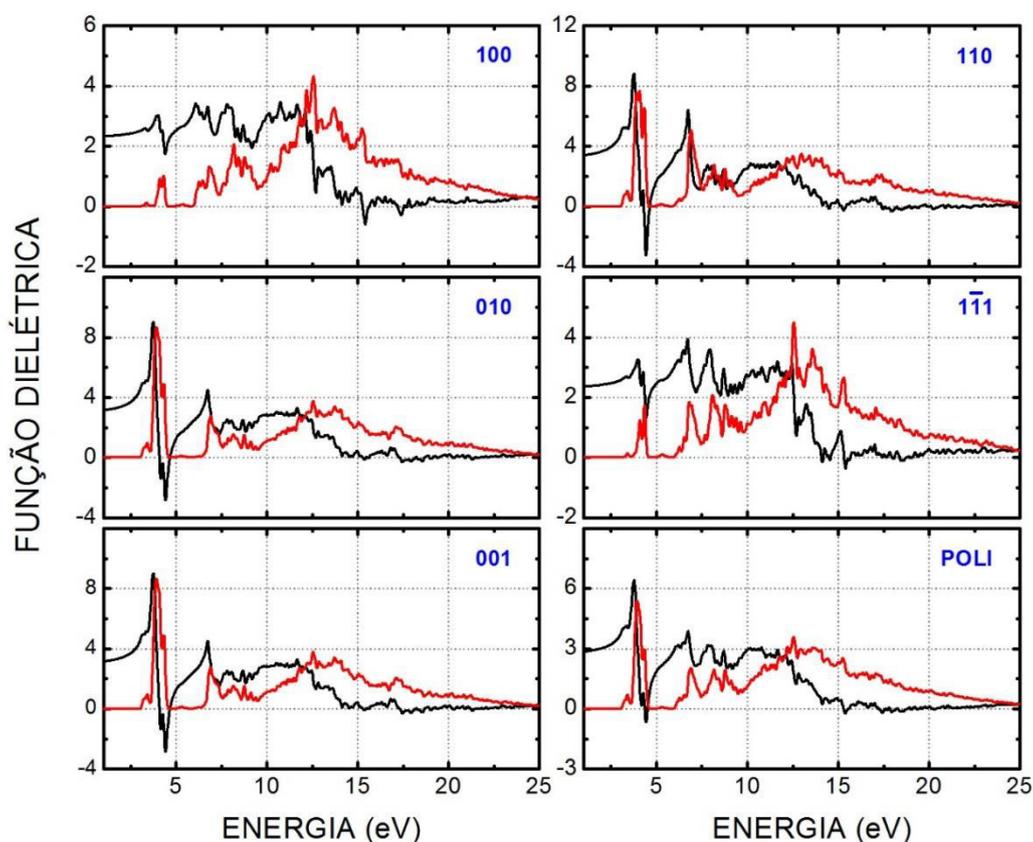
Fonte: Elaborada pelo autor.

O perfil da curva de absorção com luz plano polarizada, na direção  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ , apresentaram similaridade em relação à curva de absorção na direção 100, com picos de absorção de baixa intensidade na faixa de 5.2 à 7.5 eV e com a presença de um pico mais pronunciado em torno de 15.2 eV. Entretanto, para as curvas de absorção de luz plano polarizada nas direções 010, 001 e 110, um forte caráter anisotrópico foi observado, com observável diferenças nas curvas de absorção na faixa de 5 à 10 eV e 11 à 17.5 eV. Com exceção para a curva

de absorção de luz na direção 010, foi observado um pico que apresentou maior intensidade de absorção em, aproximadamente, 15 eV e, para as direções 010 e 100, um pico de razoável intensidade próximo a 13 eV.

As partes real e imaginária da função dielétrica são mostrados na Figura 4.12. Apenas é avaliado apenas a parte real da função dielétrica ( $\epsilon_1$ ), descrita como  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ , uma vez que a parte imaginária ( $\epsilon_2$ ) é proporcional à absorção. A análise da função dielétrica foi feita nas mesmas condições que a absorção teórica, com luz plano polarizada nas direções 100, 010, 001, 110 e  $1\bar{1}1$ , bem como para a amostra policristalina. Para a luz plano polarizada na direção 001 e 010, as partes real e imaginária apresentaram perfis similares.

**Figura 31** - Função dielétrica calculada, para o cristal de DMF, via DFT para luz plano polarizada nas direções 100, 010, 001, 110 e  $1\bar{1}1$ , bem como para a amostra policristalina. Os cálculos foram feitos utilizando o funcional GGA+TS<sub>830</sub>.



Fonte: Elaborada pelo autor.

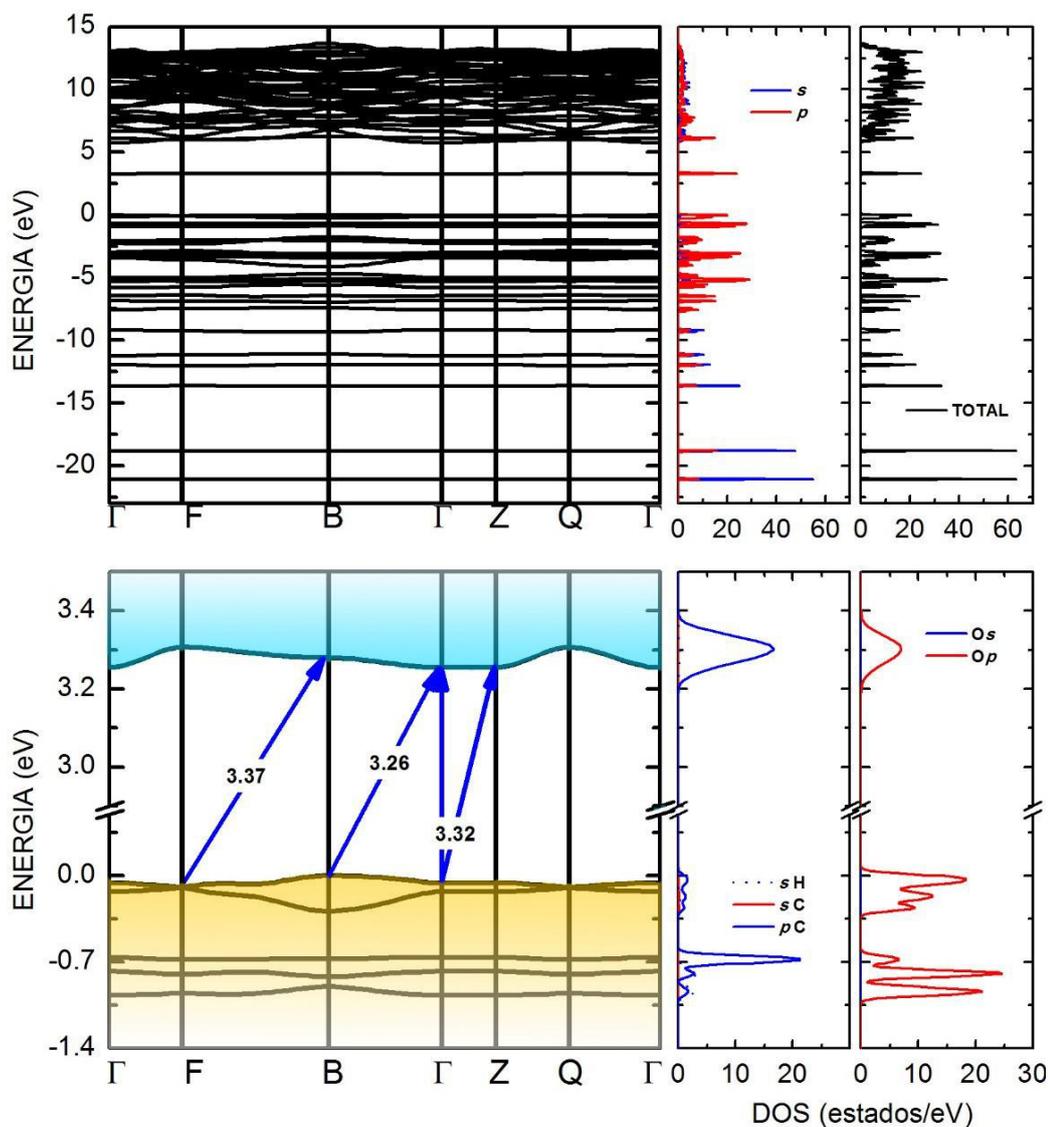
#### 4.3.6 Propriedades eletrônicas da monocamada de DMF

As propriedades optoeletrônicas de uma monocamada de DMF foram calculadas com o intuito de se avaliar a influência das forças de van der Waals sobre as propriedades eletrônicas desse material, no estado sólido. Para o cálculo da estrutura de bandas da monocamada de DMF, foram utilizados os mesmos pontos de simetria do sistema cristalino,  $\Gamma$  (0, 0, 0),  $Z$  (0, 0, 0.5),  $F$  (0, 0.5, 0),  $Q$  (0, 0.5, 0.5),  $B$  (0.5, 0, 0). A estrutura de bandas da monocamada, juntamente com a densidade de estados, é apresentada na Figura 4.13.

Com a ausência de interação intercamadas, observa-se que há um suave aumento no valor do gap estimado pelo cálculo DFT, bem como a alteração do tipo de gap, passando de um gap direto (cristal) para um gap indireto (monocamada). O aumento no valor do gap foi de 0.14 eV, indo para 3.26 eV. De Fato, este aumento é esperado, uma vez que o elétron, na monocamada, se encontra em um espaço mais confinado, fazendo com que os níveis de energia tendam a se distanciar, gerando um gap de energia maior entre estes. Uma comparação direta entre a estrutura de bandas do sistema cristalino (Figura 4.8) com a estrutura de bandas da monocamada (Figura 4.13) revela que com a ausência da interação interplanar faz com que a bandas referentes aos estados eletrônicos da monocamada tenha uma forma mais *flat* e, conseqüentemente, possuindo carregadores de carga com maior massa efetiva, uma vez que a massa efetiva é dada pela expressão:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}}^2 E(\vec{k}) \quad (5.1)$$

**Figura 32** - Estrutura de bandas de Kohn-Sham da monocamada de DMF. Superior: Estrutura de bandas total (esquerda), na faixa de energia de -23 à 23 eV, em conjunto com a densidade de estados  $s$ ,  $p$  e total (direita). Inferior: estrutura de bandas em torno do gap (esquerda) em conjunto com a densidade parcial de estados por átomo (direita). Os valores dos gaps observados são explicitados.



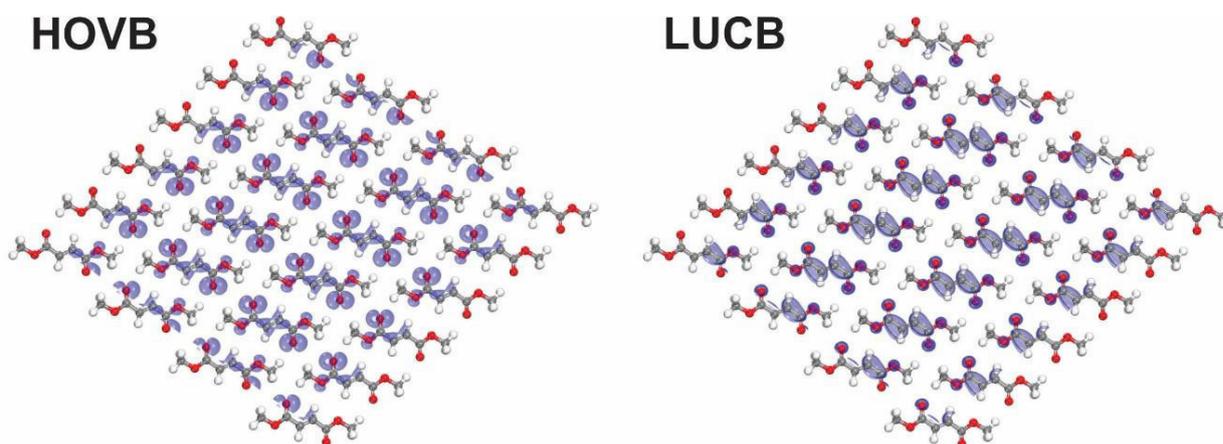
**Fonte:** Elaborada pelo autor.

O menor gap, calculado via DFT, da monocamada de DMF, foi de 3.26 eV, sendo indireto na direção  $\mathbf{B} \rightarrow \Gamma$ . Há a presença de outros dois gaps: 3.27 eV na (indireto na direção  $\mathbf{F} \rightarrow \mathbf{B}$ ) e 3.32 eV (indireto na direção  $\Gamma \rightarrow \mathbf{Z}$ ). Uma análise da densidade de estados referente a monocamada de DMF revela que os orbitais de fronteira possuem composição similar ao sistema cristalino, Figura 4.14. Para a banda de valência, a contribuição majoritária é de orbitais  $p$  provenientes dos átomos de

oxigênio, seguido por uma pequena contribuição de orbitais  $p$  dos átomos de carbono. Já a banda de condução possui contribuição majoritária de orbitais  $p$  dos átomos de carbono, seguido uma contribuição menor de orbitais  $p$  dos átomos de oxigênio.

Os resultados observados na densidade de estado da monocamadas podem ser visualizados, de forma qualitativa, na análise dos orbitais de fronteira HOVB e LUCB deste sistema, Figura 4.14.

**Figura 33** - Orbitais de fronteira, HOVB (do inglês, Highest Occupied Valence Band) e LUCB (do inglês, Lowest Unoccupied Conduction Band), calculados em  $\vec{k} = 0$ , da monocamada de DMF, calculado no nível GGA+TS<sub>830</sub>.



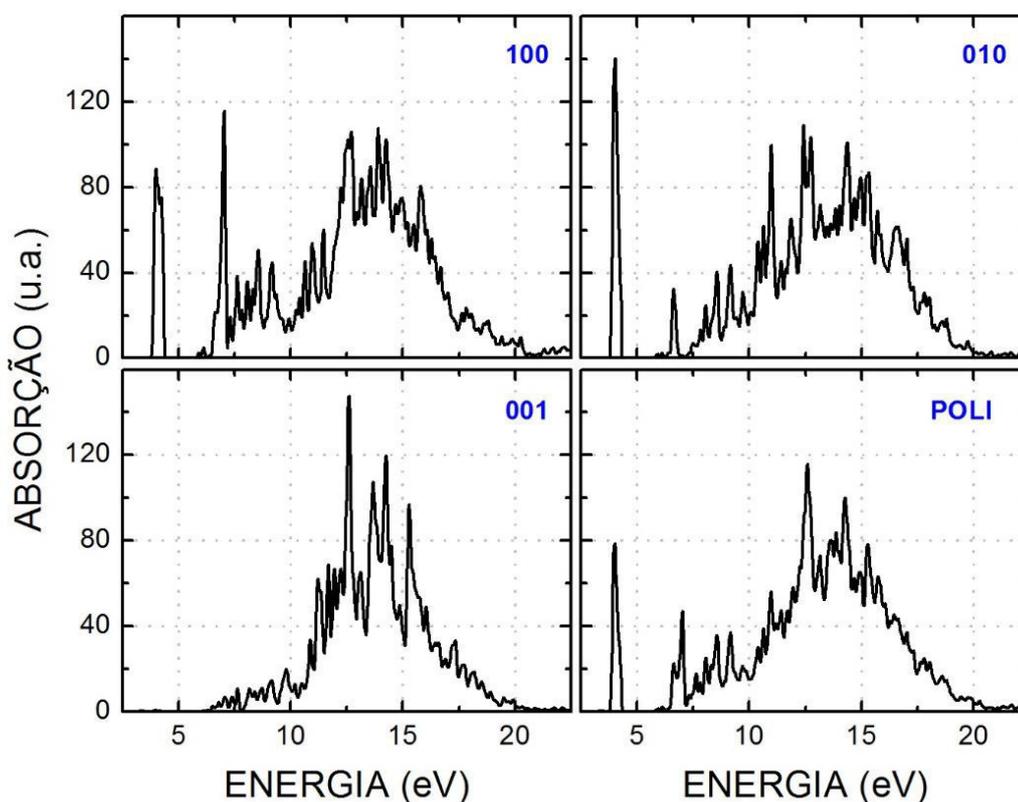
**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Comparando as Figuras 4.9 e 4.15, pode-se observar a similaridade entre os orbitais de fronteira do sistema cristalino triclinico do DMF e da monocamada formada pelas moléculas de DMF, onde as contribuições dos níveis HOVB e LUCB da monocamada de DMF corroboram com as contribuições do mesmo nível do cristal triclinico.

### 4.3.7 Propriedades óticas da monocamada de DMF

Na Figura 4.15 pode-se observar a absorção, calculada via DFT, ao longo de diferentes direções de luz plano polarizada e para a amostra policristalina de monocamada de DMF. Nas direções 100 e 010, há ocorrência de um pico de absorção intenso próximo à 5 eV, no qual, para o primeiro, a ocorrência de outro pico relativamente intenso em, aproximadamente, 6 eV.

**Figura 34** - Absorção ótica calculada, para monocamada de DMF, via DFT para luz plano polarizada nas direções 100, 010, 001, bem como para a amostra policristalina. Os cálculos foram feitos utilizando o funcional GGA+TS<sub>830</sub>.

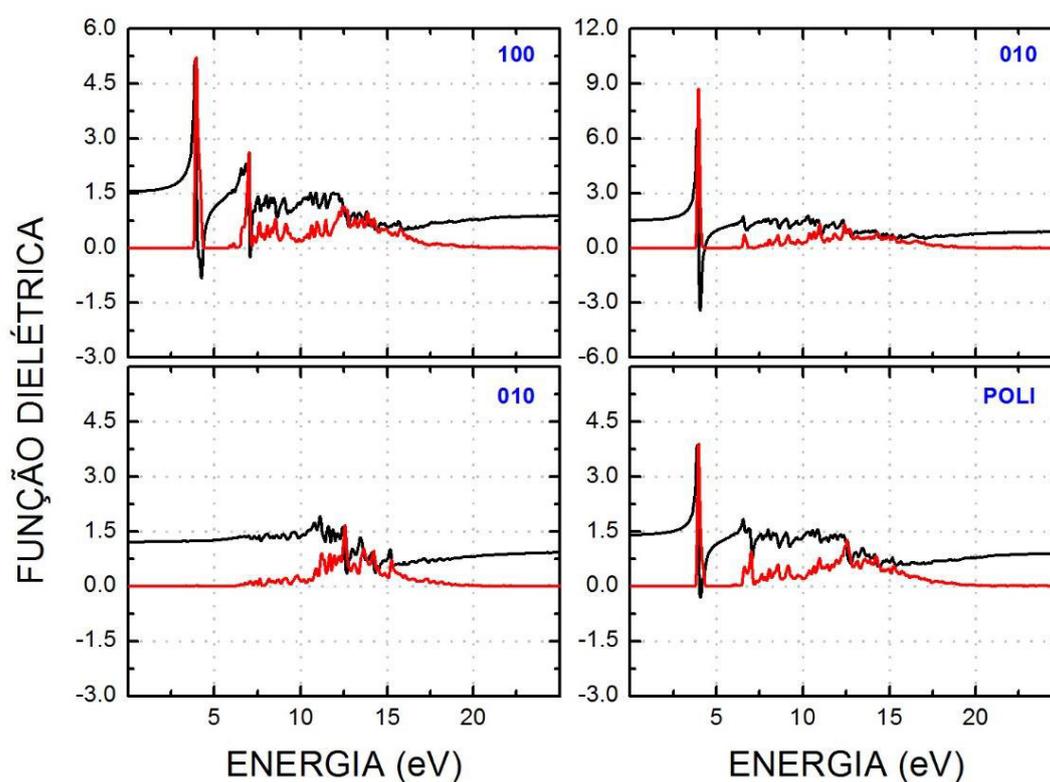


**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Na amostra policristalina, o pico de maior intensidade teve ocorrência em 4.8 eV, com a ocorrência de outros picos de absorção na faixa de 5 à 20 eV, no qual observa-se um pico de maior intensidade em torno de 12.5 eV.

Por fim, a constante dielétrica da monocamada de DMF foi analisada nas mesmas condições que a absorção teórica, Figura 4.16. Como previamente discutido, atenta-se apenas a parte real da função dielétrica, uma vez que a parte imaginária é proporcional a absorção. Para as direções 100, 010 e a amostra policristalina, o máximo de  $\epsilon_1$  ocorre em  $\omega = 0$ , aproximadamente, 4 eV, enquanto para a direção de luz plano polarizada 001, o máximo é observado próximo a 10 eV. Em  $\omega = 0$ ,  $\epsilon_1$  tem valor de 1.5 para as direções 010, 100 e para a amostra policristalina. Para a direção 001, em  $\omega = 0$ ,  $\epsilon_1$  apresentou valor de 2.0.

**Figura 35** - Função dielétrica calculada, para o cristal de DMF, via DFT para luz plano polarizada nas direções 100, 010, 001, bem como para a amostra policristalina. Os cálculos foram feitos utilizando o funcional GGA+TS<sub>830</sub>.



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Analisando as curvas de absorção e função dielétrica, um certo caráter anisotrópico pode ser observado, da mesma forma que pode ser visualizado nas

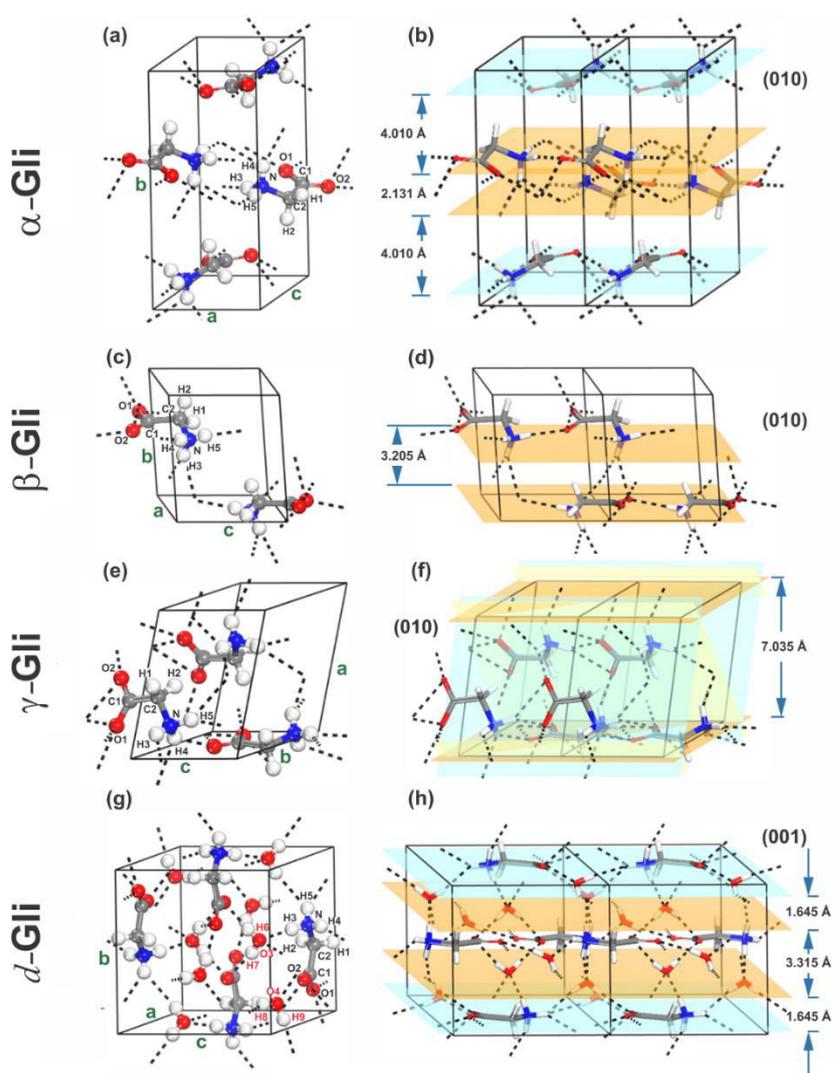
curvas de absorção teórica e da função dielétrica do sistema cristalino triclinico de DMF.

## 5 GLICINA

A fase  $\alpha$  do cristal de glicina possui célula unitária monoclinica com quatro moléculas zwitteriônicas ( $Z=4$ ). O grupo espacial adotado é o  $P2_1/n$ , com as moléculas de glicina formando bicamadas, que interagem via forças de Van der Waals e por ligações de hidrogênio (seis ligações por molécula), ao longo da direção  $b$ , Figura 5.1 (a,b). A distância entre as moléculas presente em cada bicamada é de 2.1 Å, enquanto a distância entre bicamadas adjacentes é de 4 Å. O grupo amino está envolvido em três ligações de hidrogênio, N-H3...O2, N-H4...O2 e N-H5...O1. Já a fase  $\beta$  possui célula unitária monoclinica, com  $Z=2$  e grupo espacial  $P2_1$ . Estruturalmente, a fase  $\beta$  é composta por bicamadas de moléculas de glicina na forma zwitteriônica, nas quais formam monocamadas onde as moléculas se conectam por ligações de hidrogênio N-H5...O2 mais curtas, ao longo do plano  $ac$  e as monocamadas interagindo entre si por meio de ligações de hidrogênio mais longas e bifurcadas, N-H3...O1 e N-H3...O2, aproximadamente alinhadas ao eixo  $b$ , Figura 5.1 (c,d). As ligações C-O são equivalente em comprimento. No caso da fase  $\gamma$ , a célula unitária é hexagonal, com  $Z=3$  e grupo espacial  $P3_2$ . Paralela para a direção  $c$ , as moléculas de glicina, na fase  $\gamma$ , interagem entre si por intermédio de ligações de hidrogênio, N-H5...O1, enquanto no plano  $ab$ , as ligações de hidrogênio N-H3...O2 e N-H4...O1 formam estruturas helicoidais que, observado ao longo da direção  $c$ , produzem um padrão triangular conectando três moléculas de glicina, que se transformam uma na outra por simetria, sendo a primeira maior que a segunda, Figura 5.1 (e,f). Por último, o cristal de glicina diidratado é monoclinico, com grupo espacial  $P2_1/c$ , contendo 4 moléculas de glicina na forma zwitteriônica e 8 moléculas de água na célula unitária. Com isso, a estrutura deste cristal torna-se mais complexo do que aquela encontrada nos polimorfos da glicina. Cada molécula de glicina forma ligações de hidrogênio com sete moléculas de água vizinhas distintas, enquanto cada molécula de água interage com 3 ou 4 moléculas de glicina por meio de ligações de hidrogênio, Figura 5.1 (g,h). Assim, as moléculas de glicina, nesse cristal, mantêm-se muito mais distante umas das outras quando comparadas as distâncias intermoleculares nos polimorfos, em consequência, tendo interações mais fracas, uma característica única entre cristais de outros aminoácidos hidratados (XU; ZHU; HU, 2017b). Há, ainda, a ocorrência de ligações de hidrogênio quase paralelas ao eixo  $b$ , O-H4B...O2, enquanto as ligações N-H1C...O4, O3-H3A...O1 e O3-H3B...O1 não são perfeitamente alinhadas ao eixo  $b$ .

Paralelo ao plano  $ca$ , encontra-se a ligação de hidrogênio  $O4-H4A...O2$ ,  $N-H1A...O3$  e  $N-H1B...O3$ , sendo as últimas duas com um desvio em relação ao plano  $ca$ . Nesse sistema, há a ocorrência de camadas de 3.3 Å formadas por moléculas de glicina e água, que são conectadas por meio de ligações de hidrogênio ao longo do eixo  $b$  separadas por uma distância de 1.6 Å

**Figura 36** - Estrutura cristalina da (a)  $\alpha$ -glicina, (c)  $\beta$ -glicina, (e)  $\gamma$ -glicina e (g) glicina diidratada, bem como os planos, (b), (d), (f) e (h) nos respectivos cristais.



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Com base nisto, foram feitos o estudo das propriedades dos cristais baseados em citrulina descritos anteriormente, onde se aplicou cálculos de teoria do funcional da densidade. A célula unitária otimizada, estrutura de bandas de Kohn-

Sham, análise populacional, massas efetivas, absorção óticas e funções dielétricas complexas foram obtidas para cada um desses sistemas, usando ambas as aproximações de densidade local (LDA) e de gradiente generalizado (GGA). As estruturas otimizadas com o uso do funcional GGA, adicionado da correção de dispersão TS, mostraram valores mais próximos aos valores experimentais, enquanto as simulações utilizando GGA puro ou LDA não obtiveram boa acurácia. Os gaps fundamentais de todas as glicinas são indiretos e próximo de 5 eV, com gap da fase  $\alpha$  sendo muito próximo ao gap obtido experimentalmente, neste trabalho. As massas efetivas dos buracos apresentaram valores relativamente altos, aproximadamente 26 massas de elétron livre, no caso do cristal diidratado, bem como um caráter anisotrópico. A absorção ótica e a função dielétrica apresentaram-se bastante sensíveis com respeito à polarização da luz incidente em todos os cristais.

## 5.1 Absorção

A  $\alpha$ -glicina em forma de pó, com pureza > 99%, foi obtida da Sigma-Aldrich. As medidas de difração de raio-X foram feitas afim de se checar a estrutura monoclinica do cristal. Foram produzidas pastilhas de KBr-glicina pela mistura do pó de glicina com KBr. As medidas de absorção foram realizadas em um espectrômetro Varian Carry 5000 UV-Visible NIR equipado com porta-amostras. A faixa espectral estudada foi de 200-800 nm ( 6.21-1.55 eV). Os dados foram submetidos a remoção de *background* e a correção de linha de base.

## 5.2 Métodos computacionais

Os parâmetros de rede da célula unitária, bem como as coordenadas atômicas dos três polimorfos da glicina, foram obtidos de dados experimentais de difração de raios-X por Perlovich *et al.* (PERLOVICH, G. L.; HANSEN, L. K.; BAUHER-BRANDL, 2001), Tabela 5.1, enquanto para o cristal diidratado, a estrutura inicial foi refinada e obtida por Xu *et al.* (XU; ZHU; HU, 2017a) (Tabela 5.2). Os cálculos de DFT foram efetuados como implementado no código CASTEP [87, 88]. Foram utilizados três conjuntos de base de ondas planas com energia de corte de 550, 850 e 1150 eV, onde foram testados para garantir uma boa convergência de cálculo com respeito para

variação da energia total e forças por átomo no sistema. Posteriormente, foi feita uma comparação direta entre os resultados das bases com energia de corte de 850 e 1100 eV, revelando que a menor base provê uma geometria bem convergida. Para representar os elétrons de valência e nucleares, foi aplicado uma pseudopotencial de norma conservada (HAMANN; SCHLÜTER; CHIANG, 1979b), onde a configuração atômica para os elétrons de valência adotada foi:  $1s^1$  para o H,  $2s^2 2p^2$  para o C,  $2s^2 2p^3$  para N e  $2s^2 2p^4$  para O. O funcional LDA adotado usa a formulação proposta por Cerpeley-Alder-Perdew-Zunger (CAPZ) [90, 91], enquanto o funcional GGA utiliza a formulação proposta por Perdew-Burker-Ernzerhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Para simular o efeito de forças dispersivas, a correção proposta por Tkatchenko e Scheffler (TS) (TKATCHENKO; SCHEFFLER, 2009) foi aplicada ao funcional GGA (GGA+TS).

Posições atômicas relaxadas, parâmetros de rede e os ângulos da célula unitária foram obtidos com o uso das seguintes restrições: variação da energia total menor que  $5 \times 10^{-6}$  eV/átomo; máxima força por átomo menor que 0.01 eV/Å; Pressão abaixo de 0.02 GPa; e máximo descolamento atômico menor que  $10^{-4}$  Å. Na otimização da célula unitária foi aplicado o minimizador BFGS (PFROMMER et al., 1997), com convergência de campo auto consistente alcançada após a energia total ser alterada por  $5 \times 10^{-6}$  eV/átomo e a energia dos níveis atômicos alterada por  $0.125 \times 10^{-6}$  eV, considerando uma janela de convergência de três ciclos. Uma amostragem com grid de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976) de  $5 \times 2 \times 5$ ,  $5 \times 4 \times 5$ ,  $4 \times 4 \times 6$  e  $3 \times 3 \times 3$  pontos foi selecionada para calcular as integrais no espaço recíproco para  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - e o cristal diidratado, respectivamente, sendo estes valores selecionados para garantir uma acurácia adequada. Os estados eletrônicos do cristal que correspondem aos níveis HOMO e LUMO da molécula de glicina foram calculados com o auxílio do código DMOL3 (DELLEY, 2000) onde foi utilizado o funcional GGA com a adição do esquema de correção de forças dispersivas TS (GGA+TS) em conjunto com uma base numérica dupla com polarização (DNP) e tolerância de convergência idêntica àquela utilizada nos cálculos com código CASTEP. Estruturas de banda de Khon-Sham, para cada cristal, foram obtidas juntas com as respectivas densidades parciais de estados eletrônicos. Nos extremos da banda de valência e condução, as massas efetivas do buraco e do elétron, respectivamente, foram estimadas com a aplicação de um *fit* quadrático nas correspondentes curvas das

bandas. As curvas de absorção óticas e função dielétricas para luz polarizada em um conjunto de três distintas direções de planos cristalinos (100, 010 e 001), bem como para a amostra policristalina, foram computadas aplicando-se a mesma metodologia utilizada em um trabalho previamente publicado, pelo nosso grupo, sobre o cristal da  $\alpha$ -glicina (FLORES et al., 2008b).

Com o intuito de verificar as propriedades de equilíbrio da glicina e da glicina diidratada, a dependência da energia total da célula unitária como uma função de seu volume foi avaliada, onde se preservou a simetria da célula unitária. Os resultados obtidos foram analisados com o auxílio da equação de estado de Vinet (VINET et al., 1986).

### **5.3 Resultados e discussão**

#### **5.3.1 Estrutura cristalina e propriedades elásticas**

Os parâmetros de rede otimizados dos três polimorfos da glicina são mostrados na Tabela 5.1. Para cada polimorfo, o mesmo conjunto de funcionais foi utilizado, LDA, GGA e GGA+TS (correção de dispersão). Três energias de corte foram testadas para garantir uma boa convergência do conjunto de base (550, 850 e 1150 eV). Os parâmetros de rede experimentais de referência (PERLOVICH, G. L.; HANSEN, L. K.; BAUHER-BRANDL, 2001) são explicitados com intuito de identificar o nível de cálculo que possui melhor concordância entre os resultados teóricos e experimentais. Os volumes da célula unitária, bem como as distâncias interplanares também foram avaliados.

Considerando a extensão do conjunto de base utilizado, todos os resultados mudaram de forma significativa quando se passou de uma base com energia de corte de 550 eV para uma base com energia de corte de 850 eV. Por exemplo, nos cálculos que utilizaram o funcional LDA para a  $\alpha$ -glicina, a célula unitária teve um decréscimo de  $303.53 \text{ \AA}^3$  para  $282.2 \text{ \AA}^3$  em seu volume, cerca de 7%, enquanto para os polimorfos  $\beta$ - e  $\gamma$ -glicina essa variação foi de -10% e -27%, respectivamente. As simulações onde foi aplicado o funcional GGA em 550 eV, por

outro lado, não convergiram, sendo necessário a utilização de uma energia de corte mínima de 850 eV para otimização de todas as estruturas estudadas. Para os cálculos onde foi utilizado o funcional GGA com correção de dispersão TS, os polimorfos  $\alpha$  e  $\beta$  convergiram em 550 eV, já o polimorfo  $\gamma$  não conseguiu alcançar a convergência neste nível de teoria. O aumento da energia de corte de 850 para 1150 eV, para o funcional GGA+TS, gerou uma variação no volume de -0.19% (forma  $\alpha$ ), -0.33% (forma  $\beta$ ) e não teve alterações para a forma  $\gamma$ . Indicando uma boa convergência alcançada, neste nível de teoria, quando utilizado a base de 850 eV.

**Tabela 7** -. Parâmetros de célula calculado, via DFT, dos polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  da glicina. Os valores foram comparados com aqueles obtidos experimentalmente por Perlovich et al.(PERLOVICH, G. L.; HANSEN, L. K.; BAUHER-BRANDL, 2001). Os parâmetros a, b, c e os respectivos desvios  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  e  $\Delta c$ , relativos para os dados experimentais, são dados em Å, o volume V e seu desvio,  $\Delta V$ , em Å<sup>3</sup> e o ângulo  $\beta$  e  $\Delta\beta$  em graus. As distâncias interplanares, bem como seus desvios relativos,  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\Delta\delta_1$  e  $\Delta\delta_2$  foram também avaliadas e os resultados são dados em Å.

$\alpha$ -Gli														
Funcional	a	$\Delta a$	b	$\Delta b$	c	$\Delta c$	$\beta$	$\Delta\beta$	$\delta_1$	$\Delta\delta_1$	$\delta_2$	$\Delta\delta_2$	V	$\Delta V$
Exp <sup>1</sup>	5.107	—	12.040	—	5.460	—	111.82	—	4.010	—	2.131	—	311.67	—
LDA <sub>550</sub>	5.048	-0.059	11.859	-0.181	5.349	-0.111	108.6	-3.22	3.832	-0.178	2.022	-0.109	303.53	-8.14
GGA <sub>550</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
GGA+TS <sub>550</sub>	5.259	0.152	12.608	0.568	5.471	0.011	108.92	-2.90	4.142	0.132	2.066	-0.065	343.12	31.45
LDA <sub>850</sub>	4.966	-0.141	11.341	-0.699	5.372	-0.088	111.13	-0.69	3.694	-0.316	2.023	-0.108	282.2	-29.47
GGA <sub>850</sub>	5.224	0.117	12.759	0.719	5.479	0.019	109.16	-2.66	4.307	0.297	2.192	0.061	344.96	33.29
GGA+TS <sub>850</sub>	5.129	0.022	11.931	-0.109	5.462	0.002	110.62	-1.20	4.037	0.027	2.118	-0.013	312.82	1.15
GGA+TS <sub>1100</sub>	5.120	0.013	11.969	-0.071	5.462	0.002	111.12	-0.70	—	—	—	—	312.21	0.54
$\beta$ -Gli														
Exp <sup>1</sup>	5.094	—	6.286	—	5.383	—	113.21	—	3.205	—	—	—	158.44	—
LDA <sub>550</sub>	5.021	-0.073	6.296	0.01	5.307	-0.076	110.74	-2.47	2.787	-0.418	—	—	156.9	-1.54
GGA <sub>550</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
GGA+TS <sub>550</sub>	5.336	0.242	8.443	2.157	5.463	0.08	118.67	5.46	4.174	0.969	—	—	215.93	57.49
LDA <sub>850</sub>	4.928	-0.166	5.901	-0.385	5.316	-0.067	113.91	0.7	2.849	-0.356	—	—	141.33	-17.11
GGA <sub>850</sub>	5.149	0.055	6.624	0.338	5.424	0.041	111.61	-1.6	3.313	0.108	—	—	172	13.56
GGA+TS <sub>850</sub>	5.092	-0.003	6.333	0.047	5.399	0.016	112.7	-0.51	3.174	-0.031	—	—	160.62	2.18
GGA+TS <sub>1100</sub>	5.090	-0.004	6.320	0.034	5.394	0.011	112.69	—	—	—	—	—	160.09	—
$\gamma$ -Gli														
Exp <sup>1</sup>	7.035	—	7.035	—	5.481	—	—	—	7.035	—	—	—	234.91	—
LDA <sub>550</sub>	8.080	1.045	8.080	1.045	5.247	-0.234	—	—	8.080	1.045	—	—	296.65	61.74
GGA <sub>550</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
GGA+TS <sub>550</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
LDA <sub>850</sub>	6.774	-0.261	6.774	-0.261	5.396	-0.085	—	—	6.774	-0.261	—	—	214.45	-20.46
GGA <sub>850</sub>	7.783	0.748	7.783	0.748	5.395	-0.086	—	—	7.783	0.748	—	—	283.01	48.1
GGA+TS <sub>850</sub>	7.077	0.042	7.077	0.042	5.493	0.012	—	—	7.077	0.042	—	—	238.28	3.37
GGA+TS <sub>1100</sub>	7.077	0.042	7.077	0.042	5.493	0.012	—	—	7.077	0.042	—	—	238.28	3.37

Comparando as estruturas convergidas em 850 eV com as medidas experimentais obtidas por Perlovich *et al.* (PERLOVICH, G. L.; HANSEN, L. K.; BAUHER-BRANDL, 2001), observa-se que os parâmetros de rede calculados com o funcional LDA apresentam, em geral, valores menores que aqueles obtidos por difração de raios-X, o que era esperado, uma vez que este funcional tende a sobrestimar forças interatômicas. Os valores de  $a$ ,  $b$ , e  $c$  são menores por 2.8%, 5.8% e 1.6%, respectivamente, para o polimorfo  $\alpha$ ; 3.3%, 6.1% e 1.2%, respectivamente, para o polimorfo  $\beta$ ; e, no caso do polimorfo  $\gamma$ , a diminuição relativa foi de 3.7% para  $a$  e  $b$  e 1.5% para  $c$ . Em contrapartida, o funcional GGA tende a subestimar forças interatômicas e, conseqüentemente, levando a sobrestimar os valores de parâmetros de rede, em relação os valores experimentais. Esta tendência foi observada para o parâmetro  $a$  dos polimorfos  $\alpha$  e  $\beta$ , com aumento relativo de 2.3% e 1.1%, respectivamente. Para o polimorfo  $\gamma$ , foi verificado um aumento de aproximadamente 11% para o parâmetro  $a$  (=b), e um decréscimo de 1.6% para o parâmetro  $c$ . Entretanto, quando adicionada a correção de dispersão TS, para este funcional, as diferenças relativas entre teoria e experimento decrescem para 0.4%, 0.9% e 0.04% para  $a$ ,  $b$ , e  $c$ , respectivamente, para a  $\alpha$ -glicina; -0.06%, 0.7% e 0.3% para  $a$ ,  $b$ , e  $c$ , respectivamente, para a  $\beta$ -glicina; e 0.6% e 0.2% para  $a$  (=b) e  $c$ , para a forma  $\gamma$ . Esses valores foram consideravelmente melhores que aqueles obtidos por Marom *et al.* (MAROM *et al.*, 2013) usando uma metodologia similar (PBE+TS), porém com a implementação de um conjunto de bases diferente.

O ângulo  $\beta$  da célula unitária monoclinica dos polimorfos  $\alpha$  e  $\beta$  dentro do nível GGA+TS<sub>850</sub> de teoria, apresentaram desvios negativos, em relação aos dados experimentais, de 1.1% e 0.5%, respectivamente, o que confirmou novamente a boa acurácia alcançada com a utilização deste funcional de correlação e troca. As distâncias interplanares das bicamadas de glicina no polimorfo  $\alpha$  ( $\delta_1$ ) foi também descrita de uma de forma mais acurada com a utilização do funcional GGA+TS, apresentando erro relativo de 0.67%, enquanto a espessura da bicamada ( $\delta_2$ ) mostrou acréscimo de 0.61% em relação ao valor experimental. Já para a forma  $\beta$  da glicina, a distância  $\delta_1$  entre as camadas adjacentes foi 0.97% menor do que a distância calculada utilizando o funcional GGA+TS.

A Tabela 5.2 traz os resultados dos parâmetros estruturais obtidos, após otimização, para o cristal de glicina diidratado. Novamente, como observado para os

polimorfos, o melhor grau de concordância com os parâmetros obtidos experimentalmente por Xu *et al.* (XU; ZHU; HU, 2017a) foram alcançados com energia de corte de 850 eV. O desvio relativo no volume da célula unitária com o aumento da energia de corte, de 850 para 1150 eV, foi de -0.82% para cálculo com funcional GGA+TS, enquanto os parâmetros de rede tiveram valores muito próximos aos experimentais, com erro de -0.90%. Considerando o ângulo  $\beta$  da célula unitária monoclinica, entretanto, o desvio relativo foi de -4.0%. O comprimento  $\delta_1$ , que mede a espessura de cada camada molecular no cristal diidratado, foi 0.3% maior, de acordo com os cálculos no nível GGA+TS de teoria, enquanto a distância entre camadas ( $\delta_2$ ) teve um desvio de 6.0%.

**Tabela 8** - Parâmetros de célula calculado, via DFT, do cristal diidratado da glicina. Os valores foram comparados com aqueles obtidos experimentalmente por Xu et al. (XU; ZHU; HU, 2017a). Os parâmetros a, b, c e os respectivos desvios  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  e  $\Delta c$ , relativos para os dados experimentais, são dados em Å, o volume V e seu desvio,  $\Delta V$ , em Å<sup>3</sup> e o ângulo  $\beta$  e  $\Delta\beta$  em graus. As distâncias interplanares, bem como seus desvios relativos,  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\Delta\delta_1$  e  $\Delta\delta_2$  foram também avaliadas e os resultados são dados em Å.

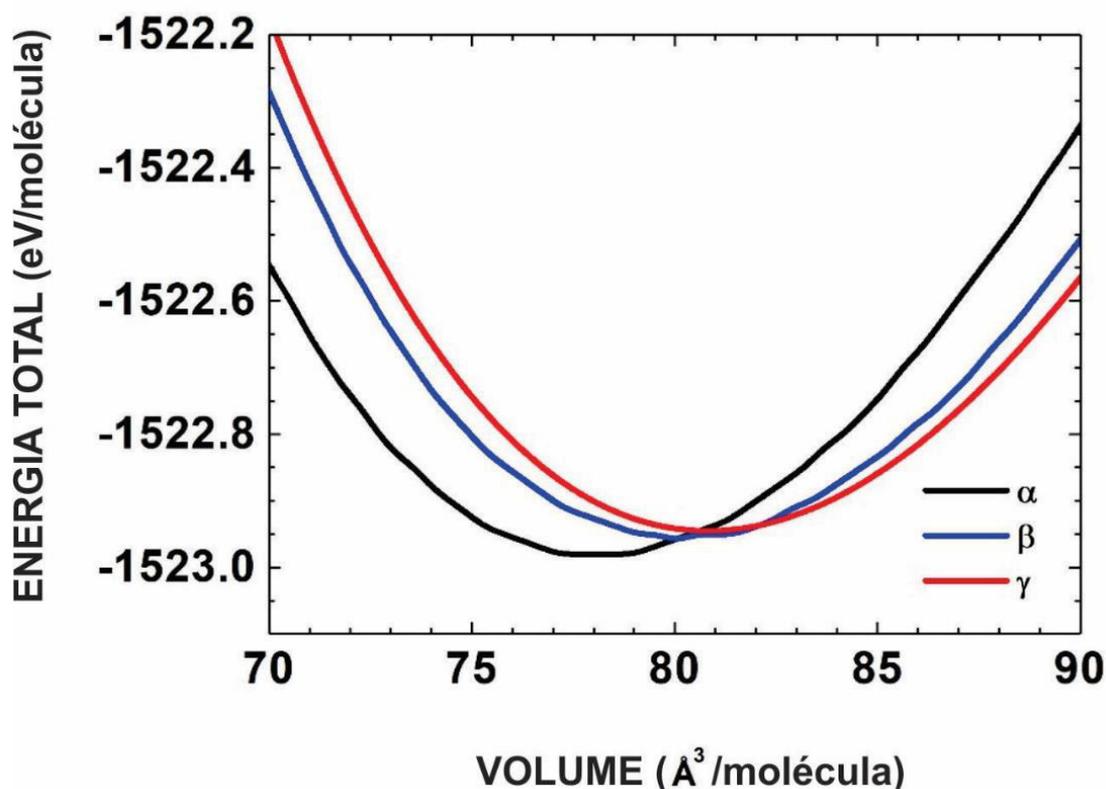
Funcional	a	$\Delta a$	b	$\Delta b$	c	$\Delta c$	$\beta$	$\Delta\beta$	$\delta_1$	$\Delta\delta_1$	$\delta_2$	$\Delta\delta_2$	V	$\Delta V$
Exp <sup>2</sup>	8.959	—	8.216	—	7.614	—	104.26	—	3.315	—	1.645	—	543.20	—
LDA <sub>850</sub>	9.205	-0.246	8.018	0.198	7.720	-0.106	96.65	7.61	3.403	-0.088	2.083	-0.438	565.91	-22.71
GGA <sub>850</sub>	10.012	-1.053	8.405	-0.189	8.819	-1.205	91.58	12.68	4.012	-0.697	2.312	-0.667	741.86	-198.66
GGA+TS <sub>550</sub>	9.674	-0.715	8.319	-0.103	8.171	-0.557	95.55	8.71	3.506	-0.191	2.254	-0.609	654.52	-111.32
LDA <sub>850</sub>	8.578	0.381	8.051	0.165	7.148	0.466	103.56	0.70	3.118	0.197	1.542	0.103	479.92	63.28
GGA <sub>850</sub>	9.185	-0.226	8.182	0.034	7.800	-0.186	94.43	9.83	3.399	-0.084	2.131	-0.486	584.49	-41.29
GGA+TS <sub>850</sub>	8.982	-0.023	8.180	0.036	7.442	0.172	100.12	4.14	3.325	-0.01	1.748	-0.103	538.31	4.89
GGA+TS <sub>1100</sub>	8.979	-0.020	8.181	0.035	7.442	0.172	100.12	4.14					538.27	4.93

Assim, concluiu-se que para todos os polimorfos, bem como para o cristal diidratado, os cálculos onde foram aplicados o funcional GGA+TS com energia de corte de 850 eV mostrou boa concordância com os resultados experimentais, sendo, assim, utilizado para o cálculo das propriedades optoeletrônicas desses cristais. Mais detalhes sobre as propriedades estruturais dos polimorfos da glicina e de seu cristal diidratado podem ser achados no apêndice A.5.

A estabilidade relativa dos polimorfos da glicina pode ser obtida da energia total da célula unitária e das propriedades elásticas do módulo de *Bulk*. A Figura 5.2 mostra a dependência da energia total dos polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  como uma função do

volume da célula unitária, aplicando-se a equação de estado de Vinet (VINET et al., 1986) para as estruturas otimizadas a 1100 eV usando funcional GGA+TS, o qual prediz um ordenamento  $\alpha > \beta > \gamma$ , distinto da ordem obtida experimentalmente,  $\gamma > \alpha > \beta$ .

**Figura 37** - Variação da energia total, calculada via DFT, para os polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  como função do volume, na qual foi aplicada a equação de estado de Vinet (VINET et al., 1986). Os dados foram obtidos com uso do funcional GGA+TS<sub>1100eV</sub>.



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

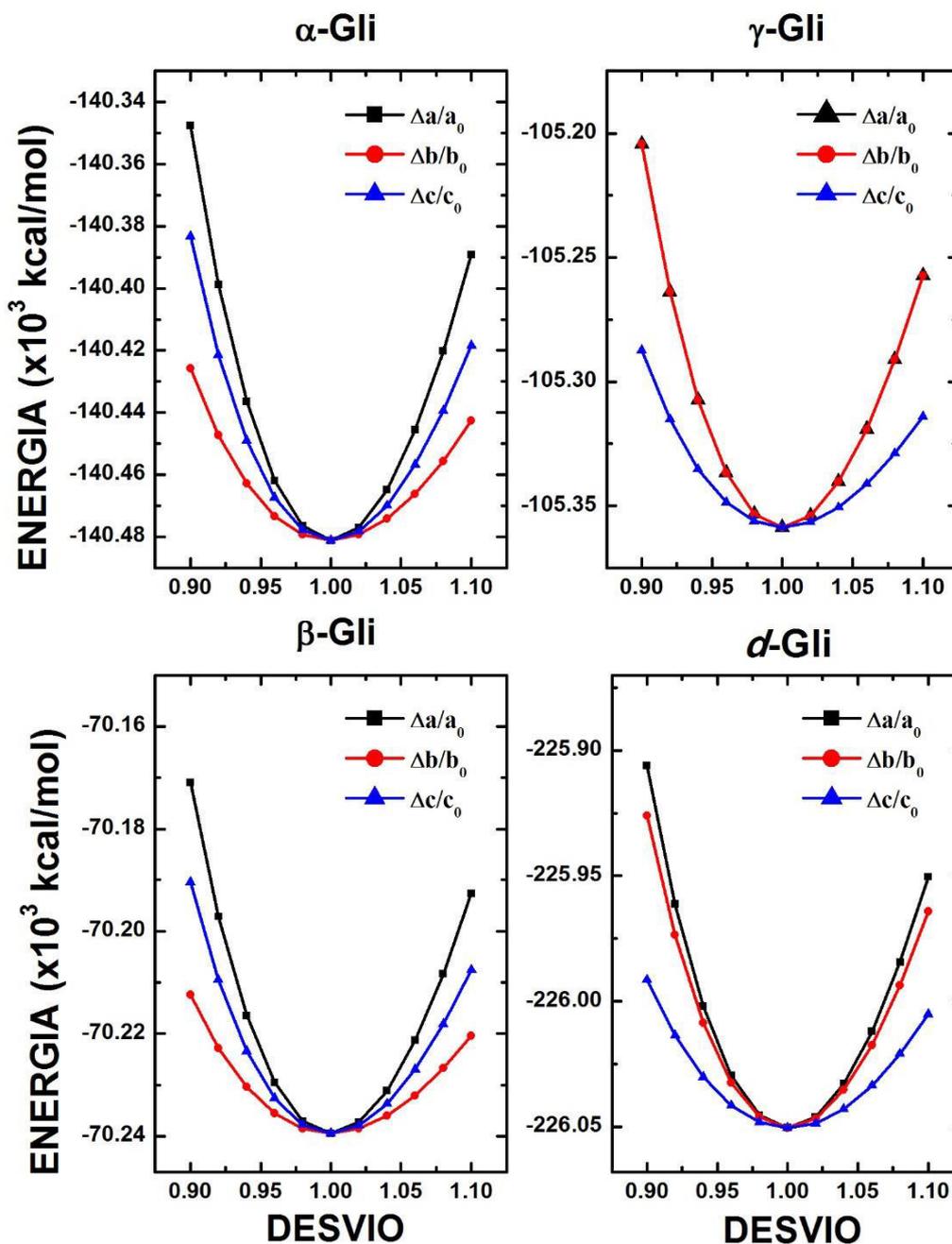
A diferença de energia por molécula entre as formas  $\beta$  e  $\gamma$  é de aproximadamente 15 meV. Esses resultados divergentes não são inconsistentes com a literatura (SABATINI et al., 2012), como as fases da glicina tem diferença menor do que 1 kcal/mol ou 40 meV, concordando para Marom *et al.* (MAROM et al., 2013), o qual utilizou vários métodos teóricos.

O módulo de *Bulk* ( $B_0$ ) e sua pressão derivativa ( $B_0'$ ) para os polimorfos da glicina e o cristal diidratado calculando usando o funcional de correlação e troca

GGA+TS foram, respectivamente, de 1.424 Mbar e 3.6 para a forma  $\alpha$ ; 1.385 Mbar e 3.5 para as formas  $\beta$  e  $\gamma$ ; e 1.115 Mbar e 3.5 para o cristal diidratado. Entretanto, a  $\alpha$ -glicina é mais dura para comprimir em comparação com outros cristais. Como mostrado na Figura 5.1, essa estrutura mostra que cada camada é disposta de forma perpendicular à camada anterior, onde isto não ocorre nos outros cristais de glicina. Esta disposição aumenta ambas as interações intercamadas e ligações de hidrogênio, nesse polimorfos, quando a pressão é aumentada. A ordem de resistência à compressibilidade encontrada para os sistemas estudados foi  $\alpha > \beta > \gamma >$  diidratado, com o cristal diidratado apresentando maior compressibilidade devido, provavelmente, a fraca interação entre as moléculas de glicina no cristal, uma vez que a presença de moléculas de água aumenta ambas ligações de hidrogênio e a distância entre as camadas de glicina. Pode-se inferir, dos resultados obtidos, que a ordem de resistência à compressibilidade observada é determinada pelo modo como as camadas de moléculas de glicina irão ficar dispostas no processo de solidificação.

A Figura 5.3, por outro lado, mostra como a energia da célula unitária varia quando os parâmetros de rede são modificados de acordo com seus valores de equilíbrio. Para a  $\alpha$ -glicina, as alterações ao longo dos parâmetros  $b$  e  $c$  exibem curvas com menor dispersão do que ao longo de  $a$ , o que significa que há uma maior dificuldade de deformação deste cristal ao longo da direção de  $a$  (as camadas de glicina interagem apenas por intermédio de forças de Van der Waals ao longo do eixo  $b$  e tem mais ligações de hidrogênio alinhadas, aproximadamente, na direção do eixo  $a$ ). A mesma ordem é observada para a  $\beta$ -glicina, enquanto a fase  $\gamma$  possui maior dificuldade de deformação ao longo dos eixos  $a$  e  $b$  e mais facilmente na direção do eixo  $c$  (devido, provavelmente, a presença de uma única ligação de hidrogênio alinhada à essa direção, N-H5...O1).

**Figura 38** - Variação da energia total, calculada via DFT, para os polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  e para o cristal diidratado ( $d$ ) da glicina como função do desvio dos parâmetros de rede da célula unitária  $\Delta a/a_0$ ;  $\Delta b/b_0$  e  $\Delta c/c_0$  relativo para os parâmetros convergidos ( $a_0$ ,  $b_0$  e  $c_0$ ), respectivamente.



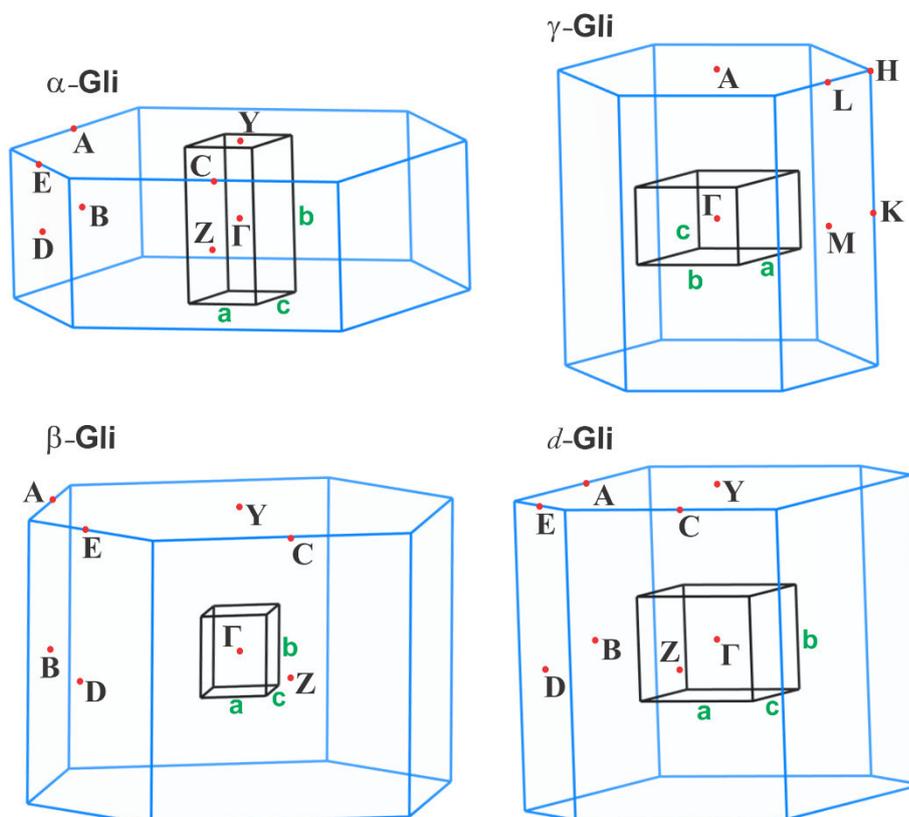
Fonte: Elaborada pelo autor.

Finalmente, o cristal diidratado apresentou uma maior dispersão para as curvas de energia total ao longo dos eixos  $a$  e  $b$ , e uma menor dispersão ao longo de  $c$  devida a maior quantidade de ligações de hidrogênio contida no plano  $ab$ .

### 5.3.2 Propriedades eletrônicas

Para o estudo dos níveis eletrônicos em um cristal, se requiere uma amostragem da primeira zona de Brillouin (ZB) na rede recíproca. Estados eletrônicos são descritos por um vetor de onda  $\vec{k}$  na primeira zona de Brillouin, junto com um número de onda  $n$ . Os cálculos rotineiros de estrutura de bandas de Kohn-Sham se dão na direção de pontos de alta simetria. Na Figura 5.4 pode-se visualizar os pontos de alta simetria presentes na primeira zona de Brillouin (azul) nos cristais dos polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  da glicina e no cristal diidratado, bem como suas respectivas células unitárias (preto).

**Figura 39** - Primeira zona de Brillouin para os cristais de glicina, bem como seus respectivos pontos de alta simetria.



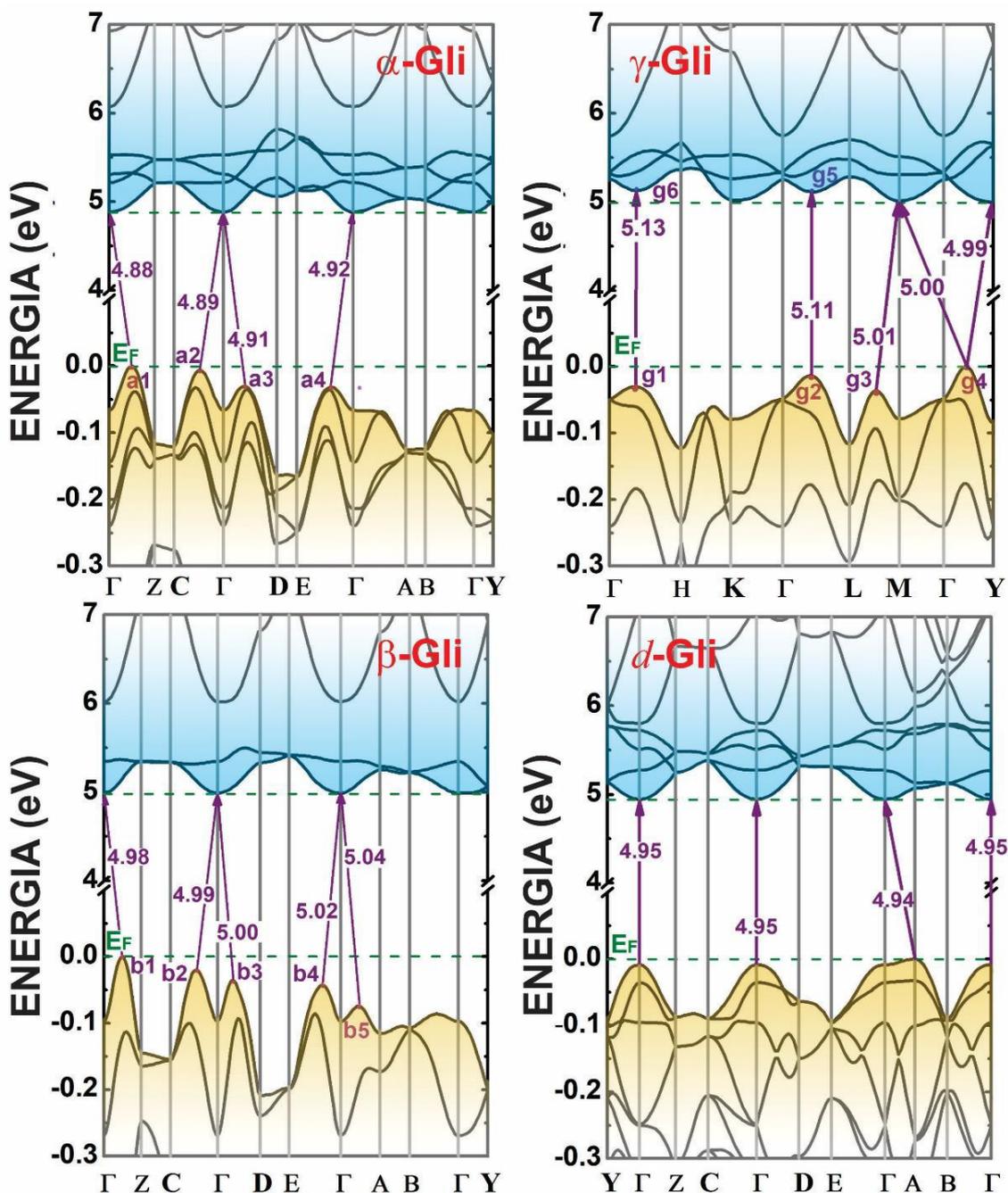
**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Os pontos de alta simetria encontrados nos cristais dos polimorfo  $\alpha$ ,  $\beta$  e na forma diidratada foram os mesmos, como eles são do mesmo tipo (monoclínico) e

possuem grupo espacial relacionado. Os pontos de alta simetria encontrados para esses três cristais foram  $\Gamma$  (0,0,0), **A** (-0.5, 0.5, 0), **B** (-0.5, 0, 0), **C** (0, 0.5, 0.5), **D** (-0.5, 0, 0.5), **E** (-0.5, 0.5, 0.5), **Y** (0, 0.5, 0) e **Z** (0, 0, 0.5). Já para a forma  $\gamma$ , os pontos de alta simetria, na primeira zona de Brillouin, encontrados foram  $\Gamma$  (0,0,0), **A** (0, 0, 0.5), **H** (-0.5, 0.667, 0.5), **C** (-0.333, 0.667, 0), **D** (0, 0.5, 0.5) e **M** (0, 0.5, 0).

A estrutura de bandas de Kohn-Sham calculada na faixa de energia entre -25 e 24 eV são apresentadas no apêndice A.5. No presente capítulo, o plot da estrutura de bandas é apresentado apenas na região de gap, entre -0.3 e 7 eV, Figura 5.5. Pode-se observar que todos os três polimorfos da glicina possuem gaps indiretos muito próximos e que o número de bandas próximas ao gap é maior para a fase  $\alpha$  e para o cristal diidratado, quando comparado às formas  $\beta$  e  $\gamma$ . O cristal da  $\alpha$ -glicina possui 4 transições com energia similar, a menor sendo de 4.88 eV que envolve o ponto  $a_1$ , localizado entre os pontos de alta simetria  $\Gamma$  e **Z**, na banda de valência, indo ao ponto  $\Gamma$  na banda de condução. As outras transições observadas foram  $a_2 \rightarrow \Gamma$  ( $a_2$  estando entre  $\Gamma$  e **C**), com gap de 4.89 eV;  $a_3 \rightarrow \Gamma$  ( $a_3$  estando entre  $\Gamma$  e **D**), com gap de 4.91 eV; e  $a_4 \rightarrow \Gamma$  ( $a_4$  estando entre  $\Gamma$  e **E**), com gap de 4.92 eV. Estas transições não foram indicadas em trabalhos prévios, enquanto o gap  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  é praticamente o mesmo que o encontrado na literatura, 4.98 eV (FLORES et al., 2008b). O mínimo da banda de condução é, portanto, no centro da primeira zona de Brillouin. A estrutura de bandas da fase  $\beta$  apresentou cinco máximos da banda de condução no ponto  $b_1$  (ao longo de  $\Gamma\mathbf{Z}$ ),  $b_2$  (ao longo de  $\Gamma\mathbf{C}$ ),  $b_3$  (ao longo de  $\Gamma\mathbf{D}$ ),  $b_4$  (ao longo de  $\Gamma\mathbf{E}$ ) e  $b_5$  (ao longo de  $\Gamma\mathbf{A}$ ), todas com transições para o ponto  $\Gamma$  com gaps de 4.98, 4.99, 5.00, 5.02 e 5.04, respectivamente. No caso da fase  $\gamma$ , foram encontrados quatro máximos na banda de valência,  $g_1$  (entre  $\Gamma\mathbf{H}$ ),  $g_2$  (entre  $\Gamma\mathbf{L}$ ),  $g_3$  (entre  $\mathbf{LM}$ ) e  $g_4$  (entre  $\Gamma\mathbf{A}$ ), com possibilidade de transições para os mínimos locais na banda de condução localizados em **A**, **M**,  $g_5$  (ao longo de  $\Gamma\mathbf{L}$ ) e  $g_6$  (ao longo de  $\Gamma\mathbf{H}$ ). O gap de menor energia ocorre entre  $g_4$  e **A**, sendo de 4.99 eV, enquanto a transição  $g_4 \rightarrow \mathbf{M}$  tem energia de excitação de 5.00 eV. O gap  $g_3 \rightarrow \mathbf{M}$  foi de 5.01 eV. Foram encontrados dois gaps diretos,  $g_2 \rightarrow g_5$  e  $g_1 \rightarrow g_6$ , ambos com energia cerca de 0.1 eV maior que a energia do menor gap.

**Figura 40** - Estrutura de bandas de Kohn-Sham, na região próxima ao gap, para os polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  da glicina e seu cristal diidratado. Os cálculos foram feitos com funcional GGA+TS e energia de corte de 850 eV.



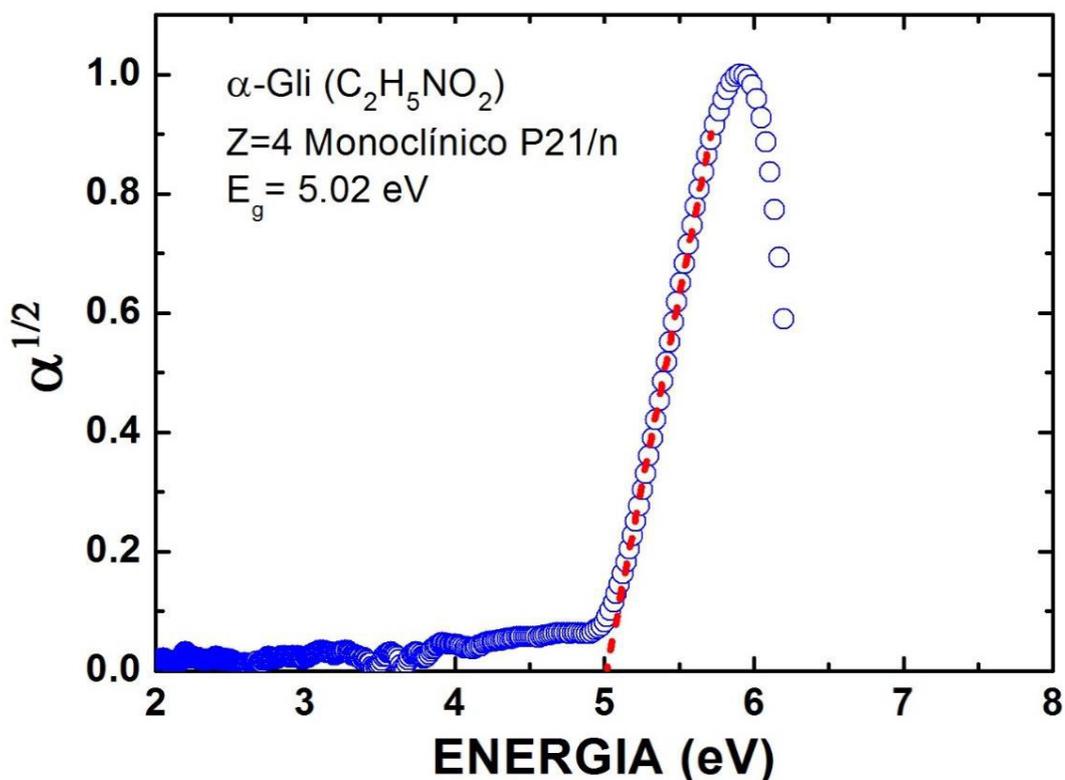
Fonte: Elaborada pelo autor.

O cálculo de DFT da estrutura de bandas do cristal de glicina diidratado, apontou que este possui um gap indireto de 4.94 eV, sendo o de menor energia, entre os pontos **B** na banda de valência e o ponto  $\Gamma$  na banda de condução. Este gap

apresentou valor 0.01 eV menor que a transição direta  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ , diferença tão pequena que é razoável assumir que um modelo mais acurado para a estrutura eletrônica do cristal pode revelar uma característica distinta, com um menor gap direto.

Comparando-se os gaps de energia calculados por DFT com os valores obtidos experimentalmente, deve-se tomar alguns cuidados, pois funcionais de correlação e troca, dentro da aproximação de Kohn-Sham, não são hábeis em estimar a energia de excitação acuradamente devido a descontinuidades da verdadeira energia de correlação, quando o número de elétrons é alterado [127, 128]. Essa limitação leva a uma subestimação sistemática da energia do gap eletrônico, para semicondutores e isolantes, e pode ser superada pela aplicação de métodos mais sofisticados, mas que possuem gasto computacional maior, como funcionais híbridos [129–132] e cálculos GW das autoenergias eletrônica (LENG et al., 2016). Contudo, os resultados obtidos permitem-nos sugerir que todos os polimorfos da glicina e a glicina diidratada possuem gaps de energia similares (próximos de 5 eV) devido ao conjunto de gaps encontrados, estando próximo a este valor com desvios máximos de 0.1 eV. Se considerarmos a tendência apresentada por estes materiais, pode-se estimar um limite inferior para o gap fundamental, considerando o gap ótico obtido de medidas de absorção de luz feitas sobre eles. Por essa razão, foi medido a absorção ótica da fase  $\alpha$  dos cristais de glicina, na faixa de energia de 2 à 6.5 eV. Como os cálculos de DFT puderam prever, a  $\alpha$ -glicina possui gap indireto e, como é reportado, a absorção ótica de materiais com gap indireto tem comportamento linear em relação ao quadrado da diferença entre o gap fundamental e a energia do fóton (FOX, 2001). Sendo assim, um *plot* da raiz quadrada do coeficiente de absorção *versus* a energia do fóton incidente foi feito (Figura 5.6. O gap ótico foi linearmente extrapolado (reta vermelha pontilhada), onde obteve-se um valor de 5.02 eV. Entretanto, deve-se ter cuidado na avaliação deste resultado, pois o gap ótico e o gap fundamental são diferentes. De fato, a diferença observada no valor do gap ótico ocorre devido a formação de éxcitons de Frenkel, em um cristal molecular, e eles tem, tipicamente, largas energias de ligação. Assim sendo, pode-se estimar que o gap fundamental será alguns décimos acima de 5.02 eV, então o gap fundamental é de fato subestimado.

**Figura 41** - Raiz quadrada do coeficiente de absorção ótica versus energia do fóton incidente para a  $\alpha$ -glicina. A linha vermelha pontilhada é uma extrapolação linear da curva, estimando um gap de 5.02 eV.



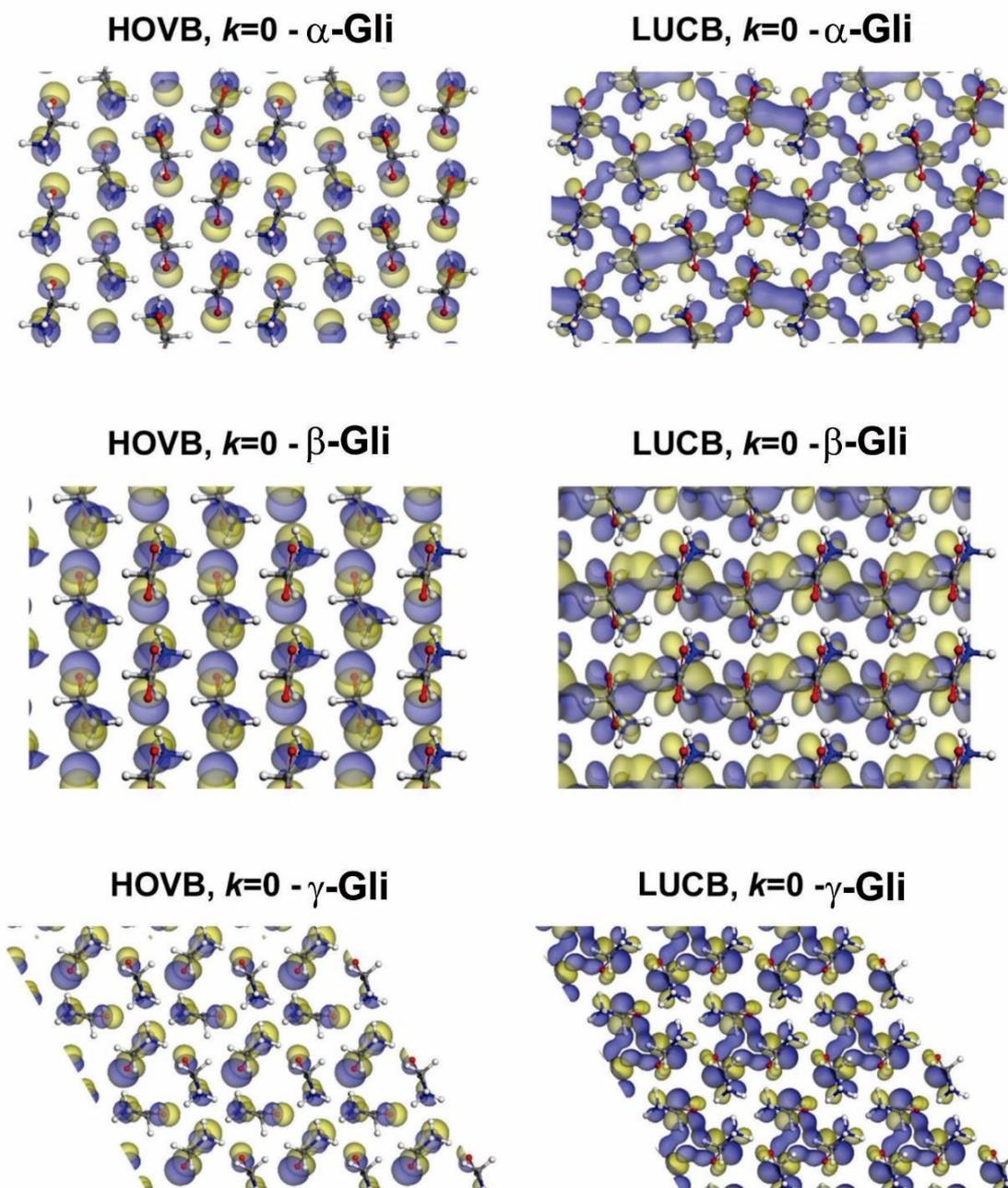
Fonte: Elaborada pelo autor.

A contribuição relativa de cada átomo e grupo funcional para a densidade eletrônica dos três polimorfos da glicina e do cristal diidratado pode ser encontrado no apêndice A.5. Não há nenhuma diferença significativa, quando comparado os três polimorfos, como é esperado para um cristal molecular, onde os níveis HOMO e LUMO poderiam determinar a natureza das bandas de valência e condução, respectivamente.

Na Figura 5.7, os orbitais de Kohn-Sham em  $\vec{k} = 0$ , para a última banda de valência ocupada (HOVB, do inglês *Highest Occupied Valence Band*) e a primeira banda de condução desocupada (LUVB, do inglês *Lowest Unoccupied Conduction Band*), os quais são análogos aos orbitais HOMO e LUMO da molécula, podem ser visualizados para cada polimorfo da glicina. O estado HOVB da fase  $\alpha$  é uma

superposição de orbitais tipo- $p$  dos átomos de oxigênio e nitrogênio, revelando que o topo das bandas de valência possui forte caráter  $p$ .

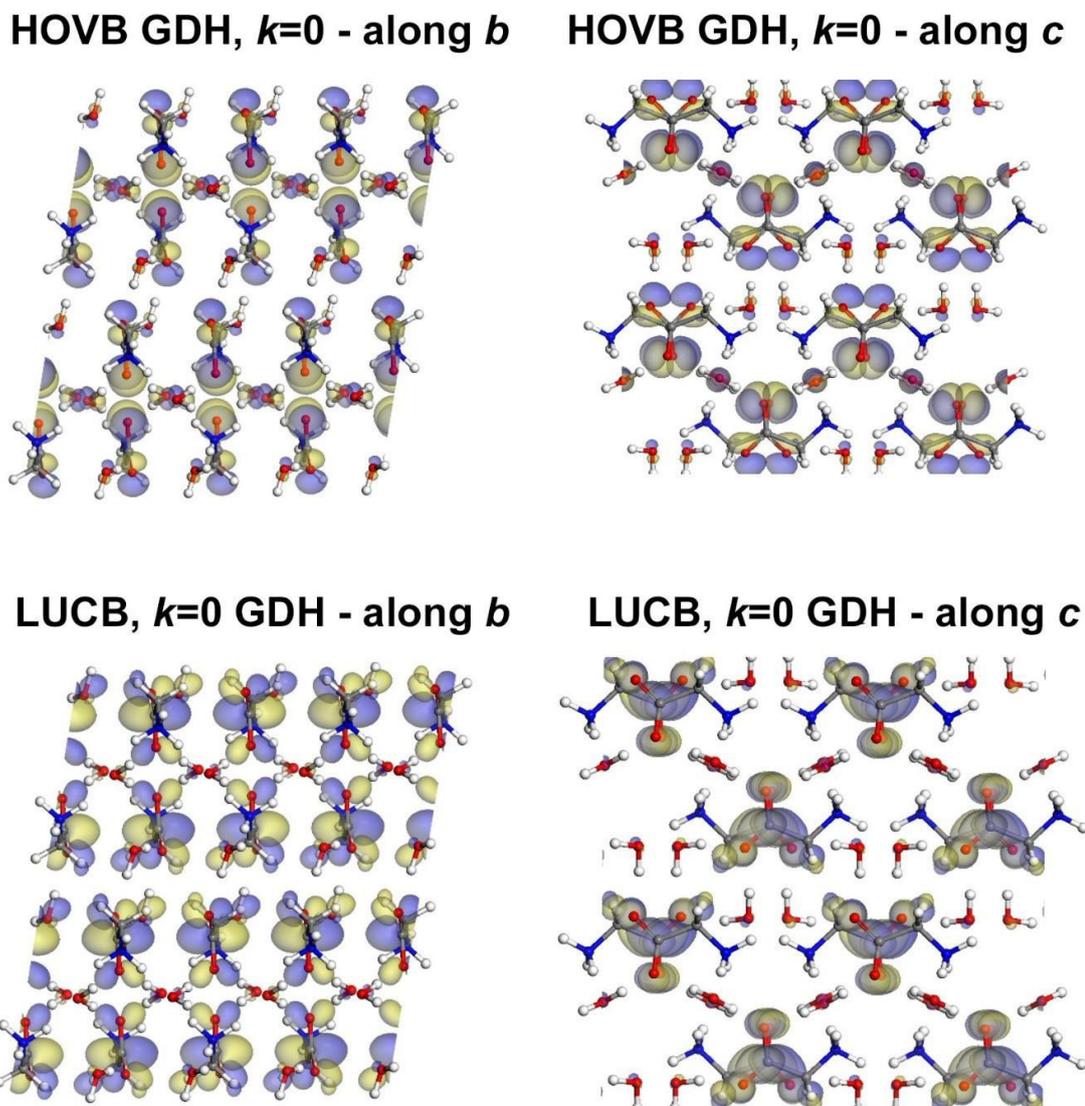
**Figura 42** - Orbitais de fronteira, HOVB (Highest Orbital Valence Band) e LUCB (Lowest Unoccupied Conduction Band) em  $\vec{k}=0$  dos polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  da glicina. Os cálculos foram feitos utilizando o funcional GGA+TS e energia de corte de 850 eV.



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

O nível LUCB, por outro lado, mostra a sobreposição de orbitais  $p$  dos carbonos  $\alpha$  da molécula adjacente e a presença de outro orbital resultante da sobreposição do orbital do hidrogênio da cadeia lateral e do átomo de oxigênio de uma molécula de glicina vizinha. Para a fase  $\beta$  da glicina, os estados HOVB e LUCB são similares aos estados da forma  $\alpha$ , o que já era esperado, uma vez que suas densidades de estados são similares no tipo e contribuição atômica. Pode-se notar também que, no caso da  $\gamma$ -glicina, ambos orbitais HOMO e LUMO formam padrões helicoidais ao longo do eixo  $c$ .

**Figura 43** - Orbitais de fronteira, HOVB (Highest Orbital Valence Band) e LUCB (Lowest Unoccupied Conduction Band) em  $\vec{k}=0$  do cristal diidratado da glicina (GDH). Os cálculos foram feitos utilizando o funcional GGA+TS e energia de corte de 850 eV.



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

No cristal de glicina diidratada, Figura 5.8, o nível HOVB tem contribuições de orbitais  $p$  do oxigênio na molécula de glicina, e uma contribuição de orbitais  $p$  assimétrica das moléculas de água, com moléculas de água entre os grupos carboxilas de unidades de glicinas adjacentes ( $H_2O3$ ) exibindo lobos menos localizados do que as moléculas de água próximas aos grupos amino ( $H_2O4$ ). O nível LUCB, em contraste, tem forte caráter  $p$  devido ao carbono  $\alpha$  da glicina e ao grupo carboxila, e uma contribuição menor de orbitais  $p$  proveniente do oxigênio das

moléculas de água, mas com nenhuma sobreposição entre orbitais moleculares de moléculas de glicina adjacentes.

A análise populacional de cada cristal de glicina é apresentada na Tabela 5.3, onde a carga atômica é dada por unidade de carga do elétron livre. Foram analisadas as cargas pelos métodos de Mulliken (MULLIKEN, 1955) e Hirshfeld (HIRSHFELD, 1977a). O último método apresenta a vantagem de fornecer valores de índices de Fukui melhores do que a descrição de Mulliken, minimizando, ao mesmo tempo, a perda de informação devido a formação de ligações na molécula (NALEWAJSKI; PARR, 2000). As cargas atômicas descritas pelo método de Hirshfeld apresentam menor magnitude do que quando descritas pelo método de Mulliken, em geral. Uma comparação entre os valores calculados com a utilização dos funcionais LDA e GGA, revela que as cargas atômicas não têm forte dependência em relação à escolha do funcional de correlação e troca. Os átomos de oxigênio da glicina têm cargas de Mulliken na faixa de -0.65 à -0.68, com pequena diferença entre os átomos O1 e O2 para todos os polimorfos da glicina e para o átomo de glicina diidratada. Por último, os átomos de oxigênio presentes na molécula de água são mais negativamente carregados, com pequena variação entre O3 (-0.91) e O4 (-0.98), de acordo com a análise de Mulliken. O átomo de nitrogênio, na análise de Mulliken, apresentou carga variando entre -0.75 e -0.77, novamente sendo insensitiva ao tipo de cristal. O átomo de carbono C1, do grupo carboxila, por outro lado, é positivamente carregado (carga de Mulliken entre 0.65 e 0.66), enquanto o átomo C2 possui carga negativa (entre -0.41 e -0.43). Todos os átomos de hidrogênio apresentaram carga de Mulliken positiva.

**Tabela 9** - Cargas de Mulliken e Hirshfeld, calculadas via DFT, de cada átomo na molécula de glicina nos polimorfos e para a forma diidratada da glicina.

Átomo	$\alpha$ -(gli)				$\gamma$ -(gli)			
	Mulliken		Hirshfeld		Mulliken		Hirshfeld	
	LDA <sub>850</sub>	GGA+TS <sub>850</sub>						
H(1)	0.28	0.28	0.04	0.04	0.30	0.29	0.05	0.05
H(2)	0.32	0.31	0.04	0.04	0.30	0.30	0.04	0.04
H(3)	0.41	0.42	0.09	0.10	0.41	0.42	0.09	0.10
H(4)	0.42	0.43	0.09	0.11	0.41	0.43	0.09	0.11
H(5)	0.41	0.42	0.09	0.10	0.41	0.42	0.09	0.10
H(6)	—	—	—	—	—	—	—	—
H(7)	—	—	—	—	—	—	—	—
H(8)	—	—	—	—	—	—	—	—
H(9)	—	—	—	—	—	—	—	—
C(1)	0.65	0.65	0.17	0.16	0.66	0.66	0.17	0.16
C(2)	-0.42	-0.41	-0.05	-0.03	-0.42	-0.41	-0.04	-0.03
N	-0.76	-0.76	-0.09	-0.07	-0.75	-0.75	-0.09	-0.06
O(1)	-0.65	-0.67	-0.19	-0.23	-0.65	-0.68	-0.18	-0.23
O(2)	-0.66	-0.67	-0.19	-0.23	-0.65	-0.67	-0.21	-0.25
O(3)	—	—	—	—	—	—	—	—
O(4)	—	—	—	—	—	—	—	—
Átomo	$\beta$ -(gli)				<i>d</i> -(gli)			
	Mulliken		Hirshfeld		Mulliken		Hirshfeld	
	LDA <sub>850</sub>	GGA+TS <sub>850</sub>						
H(1)	0.28	0.29	0.04	0.04	0.41	0.42	0.09	0.10
H(2)	0.29	0.29	0.04	0.04	0.42	0.43	0.10	0.11
H(3)	0.43	0.44	0.10	0.11	0.42	0.43	0.10	0.11
H(4)	0.41	0.42	0.09	0.10	0.30	0.30	0.05	0.05
H(5)	0.41	0.42	0.09	0.10	0.29	0.29	0.05	0.05
H(6)	—	—	—	—	0.47	0.48	0.10	0.10
H(7)	—	—	—	—	0.47	0.48	0.10	0.11
H(8)	—	—	—	—	0.47	0.48	0.09	0.10
H(9)	—	—	—	—	0.47	0.48	0.09	0.10
C(1)	0.65	0.66	0.16	0.16	0.66	0.66	0.18	0.17
C(2)	-0.40	-0.41	-0.04	-0.03	-0.43	-0.42	-0.04	-0.02
N	-0.76	-0.77	-0.09	-0.07	-0.79	-0.78	-0.10	-0.07
O(1)	-0.66	-0.68	-0.20	-0.24	-0.65	-0.67	-0.17	-0.21
O(2)	-0.65	-0.67	-0.20	-0.24	-0.64	-0.66	-0.17	-0.22
O(3)	—	—	—	—	-0.91	-0.94	-0.21	-0.22
O(4)	—	—	—	—	-0.98	-0.99	-0.25	-0.26

As cargas de Hirshfeld dos átomos de oxigênio estão no intervalo de -0.23 e -0.25 em todos os polimorfos, enquanto na forma diidratada, apresentaram valores suavemente menor (-0.21 para O1 e -0.22 para O2). O átomo de nitrogênio apresentou carga levemente negativa (-0.07), enquanto o átomo de carbono, na carboxila, tem

carga positiva de aproximadamente 0.16. O carbono  $\alpha$  possui carga negativa muito pequena (-0.03), e os átomos de hidrogênio, no grupo amino, são positivamente carregados (carga em torno de 0.10), então a distribuição de Hirshfeld é fortemente polarizada dentro da carboxila e possui uma densidade de carga positiva no grupo amino. Os átomos de hidrogênio ligados ao carbono  $\alpha$  são mais positivamente carregados (0.1) para os polimorfos do que para a forma diidratada (0.05). Por fim, os átomos de oxigênio nas moléculas de água apresentaram carga negativa, -0.22 (O3) e -0.26 (O4).

As massas efetivas do elétron e buraco em alguns extremos da banda de condução (BC) e de valência (BV), respectivamente, selecionados e ao longo de direções específicas foram avaliados para os polimorfos da glicina e o cristal de glicina diidratado, Tabela 5.4. Os valores encontrados revelaram certo grau de assimetria, especialmente para a fase  $\gamma$  e o para o cristal diidratado. No caso da fase  $\alpha$ , o buraco com maior massa apresentou  $m = 4.93 m_0$ , onde  $m_0$  é a massa de repouso do elétron livre, ao longo da direção  $a4 - \Gamma$ , enquanto a massa do buraco ao longo de  $a1 - Z$  apresentou menor valor (2.49). Entretanto, para os elétrons, a direção que apresentou um valor maior de massa efetiva foi  $\Gamma - E$  (5.07), enquanto a massa  $\Gamma - D$  apresentou menor valor, 1.79. Para a fase  $\beta$ , a massa efetiva do buraco variou na faixa de 2.01 ( $b1 - Z$ ) à 7.81 ( $b5 - \Gamma$ ), enquanto a massa do elétron apresentou valores iniciando em 1.61 ( $\Gamma - A$ ) variando até um máximo de 4.01 ( $\Gamma - C$ ). A  $\gamma$ -glicina apresentou buraco com massa mais pesada (12.12), em comparação com os outros polimorfos, ao longo de  $g1 - \Gamma$ , bem como a menor massa, ao longo de  $g2 - \Gamma$ , de 0.95. As massas efetivas dos elétrons variaram entre 1.93 (ao longo de  $M - L$ ) e 3.28 (ao longo de  $M - \Gamma$ ). Pode-se notar que os carreadores de carga possuem menor valor de massa ao longo das direções perpendiculares ao padrão helicoidal do cristal da fase  $\gamma$  e massas mais largas ao longo das direções paralelas a este.

**Tabela 10** - Massas efetivas do elétron (BC) e do buraco (BV), em unidade de massa de repouso do elétron livre) em alguns extremos selecionados e ao longo de algumas direções para os polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  da glicina, bem como para seu cristal diidratado.

	$\alpha$ -Gly		$\beta$ -Gly		$\gamma$ -Gly		GDH		
	VB	CB	VB	CB	VB	CB	VB	CB	
<b>a1-<math>\Gamma</math></b>	3.59		<b>b1-<math>\Gamma</math></b>	2.09	<b>g1-<math>\Gamma</math></b>	12.12	<b><math>\Gamma</math>-Y</b>	4.94	2.13
<b>a1-Z</b>	2.49		<b>b1-Z</b>	2.01	<b>g1-H</b>	6.08	<b><math>\Gamma</math>-Z</b>	5.11	1.58
<b>a2-C</b>	3.05		<b>b2-C</b>	3.24	<b>g2-<math>\Gamma</math></b>	0.95	<b><math>\Gamma</math>-C</b>	6.94	1.98
<b>a2-<math>\Gamma</math></b>	3.81		<b>b2-<math>\Gamma</math></b>	3.69	<b>g2-L</b>	5.06	<b><math>\Gamma</math>-D</b>	6.14	2.91
<b>a3-<math>\Gamma</math></b>	3.83		<b>b3-<math>\Gamma</math></b>	2.34	<b>g3-L</b>	2.41	<b>B-<math>\Gamma</math></b>	25.81	
<b>a3-D</b>	3.98		<b>b3-D</b>	2.81	<b>g3-M</b>	3.37	<b>B-A</b>	4.64	
<b>a4-E</b>	3.81		<b>b4-E</b>	4.02	<b>g4-<math>\Gamma</math></b>	3.49	<b><math>\Gamma</math>-B</b>		7.39
<b>a4-<math>\Gamma</math></b>	4.93		<b>b4-<math>\Gamma</math></b>	3.99	<b>g4-A</b>	1.98	<b><math>\Gamma</math>-E</b>		2.19
<b><math>\Gamma</math>-Z</b>		3.44	<b>b5-<math>\Gamma</math></b>	7.81	<b>g5-<math>\Gamma</math></b>		2.42	<b><math>\Gamma</math>-A</b>	2.40
<b><math>\Gamma</math>-C</b>		3.02	<b>b5-A</b>	6.42	<b>g5-L</b>		2.99		
<b><math>\Gamma</math>-D</b>		1.79	<b><math>\Gamma</math>-Z</b>		1.96	<b>g6-<math>\Gamma</math></b>		1.98	
<b><math>\Gamma</math>-E</b>		5.07	<b><math>\Gamma</math>-C</b>		4.01	<b>g6-H</b>		2.26	
<b><math>\Gamma</math>-A</b>		2.33	<b><math>\Gamma</math>-D</b>		3.02	<b>M-L</b>		1.93	
			<b><math>\Gamma</math>-E</b>		2.96	<b>M-<math>\Gamma</math></b>		3.28	
			<b><math>\Gamma</math>-A</b>		1.61	<b>A-<math>\Gamma</math></b>		2.76	

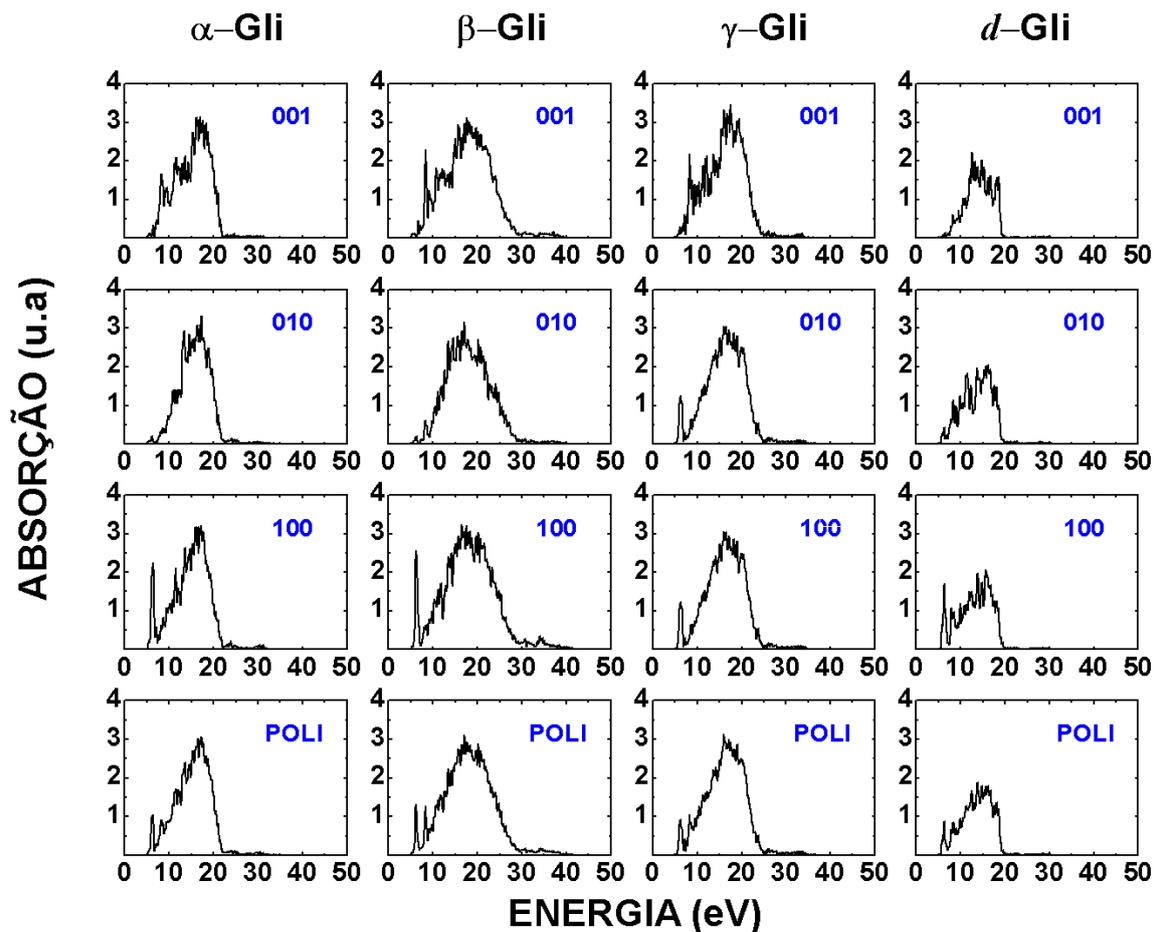
Finalmente, o cristal de glicina diidratada apresentou massa efetiva, de buraco, com valor muito largo ao longo de **B –  $\Gamma$**  (25.8), com valores largos também na direção  **$\Gamma$  – C** (6.94) e  **$\Gamma$  – D** (6.14) e, comparativamente, um menor valor ao longo de **B – A** (4.64). Para os elétrons no mínimo da banda de condução no ponto  $\Gamma$ , a massa efetiva também demonstrou certo caráter anisotrópico (variando de 1.58 à 7.39).

### 5.3.3 Propriedades óticas

Na Figura 5.9, pode-se visualizar as absorções óticas calculadas para os três polimorfos da glicina e o cristal de glicina diidratado, onde foram avaliadas

diferentes direções de luz plano polarizada (001, 010 e 100), bem como para a amostra policristalina.

**Figura 44** - Absorção óptica calculada via DFT (GGA+TS<sub>850eV</sub>), dos cristais polimorfos ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) e do cristal diidratado de glicina, considerando luz plano polarizada nas direções 001, 010 e 100, bem como a amostra policristalina.



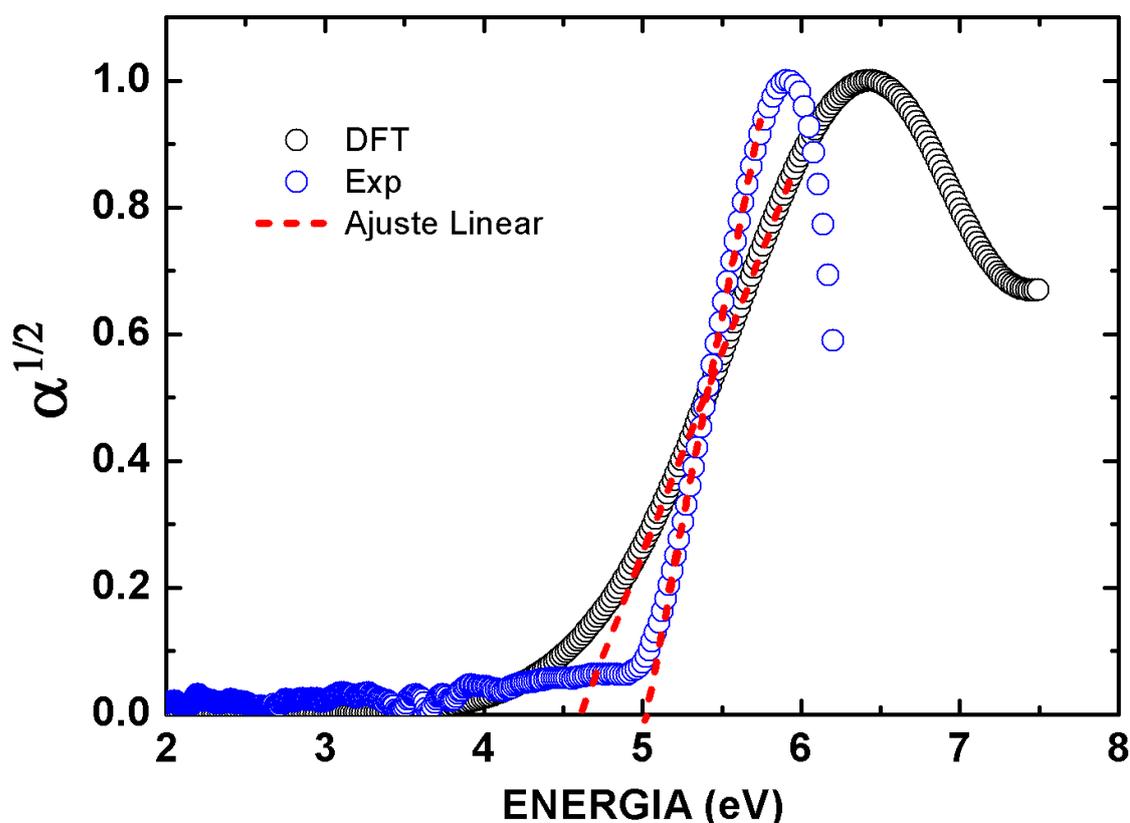
Fonte: Elaborada pelo autor.

Para os cristais da forma  $\alpha$ ,  $\beta$  e diidratada, as curvas de absorção são assimétricas com respeito à direção de polarização, enquanto o polimorfo  $\gamma$  possui curvas idênticas nas direções 010 e 100, devido a simetria do cristal. A forma  $\alpha$  tem, ao longo de 100, um pico de absorção muito estreito em 6.4 eV, o qual também está presente na forma  $\beta$  (em 6.2 eV),  $\gamma$  (6.4 eV) e diidratada (6.4 eV), porém ausente em outras direções (exceto para o polimorfo  $\beta$ ). Ao longo da direção 001, a primeira

absorção acontece em 5.6 eV, seguido por um pequeno pico de absorção em 6.5 eV para a forma  $\alpha$ , enquanto a forma  $\beta$  ( $\gamma$ ), dos cristais de glicina, possuem o primeiro máximo de absorção em 5.3 eV (5.6 eV) e o segundo máximo em 5.8 eV (6.2 eV), com um pico estreito intenso em 8.4 eV (8.3 eV). No cristal diidratado, o primeiro pico de absorção surge em 6.0 eV e o segundo em 6.6 eV. Na direção 010 e no caso policristalino, o espectro de absorção das fases  $\alpha$  e  $\gamma$  são estendidos de 5 à 35 eV, enquanto na fase  $\beta$ , a extensão da curva de absorção vai até 43 eV. O sistema diidratado, em contraste, apresenta um decréscimo acentuado de absorção em 20 eV.

Uma comparação direta entre as curvas teórica e experimental da raiz quadrada da absorção óptica da fase  $\alpha$  da glicina pode ser observada na Figura 5.10.

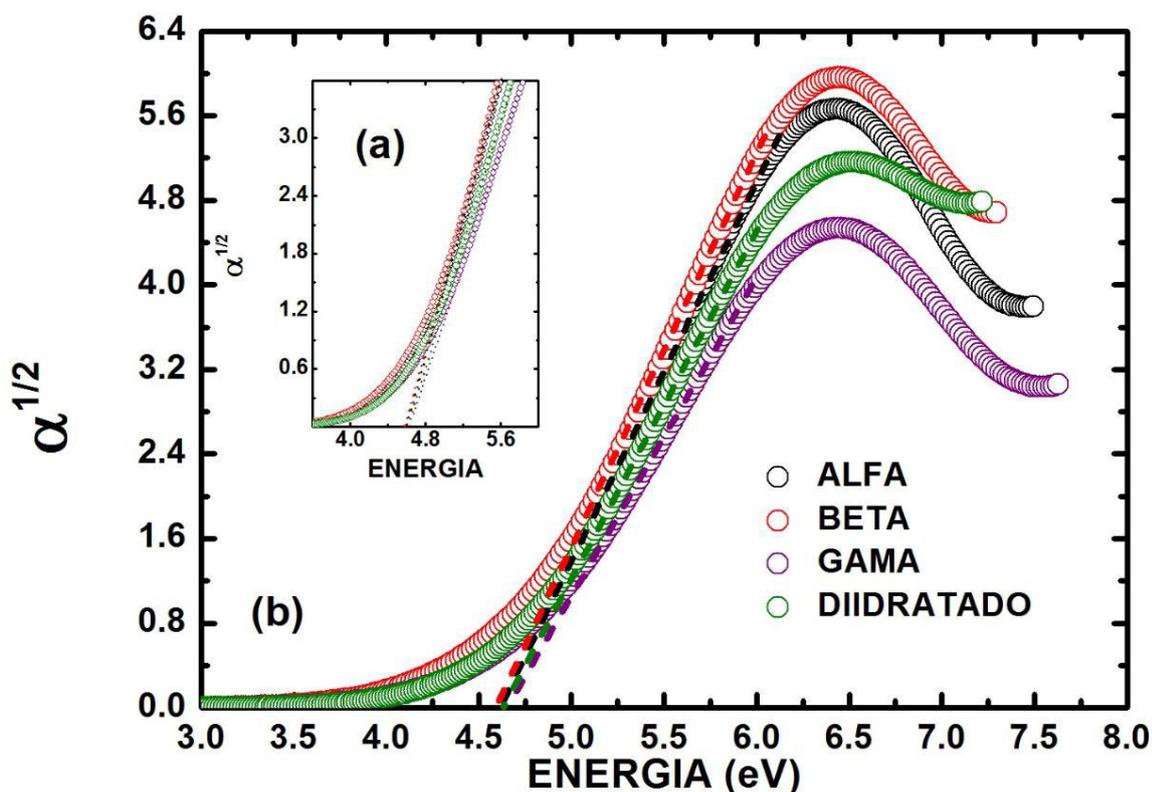
**Figura 45** - Comparação entre a raiz quadrada do coeficiente de absorção óptica teórica e experimental do polimorfo  $\alpha$  dos cristais de glicina.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se observar uma boa concordância entre as curvas teórica e experimental da raiz quadrada da absorção ótica do cristal de  $\alpha$ -glicina, com gap experimental de 5.0 eV e teórico de 4.6 eV (4.88 eV da transição exata entre banda de valência e banda de condução, Figura 5.5). O alargamento de 0.2 eV usado na construção do gráfico contribui para o decréscimo no valor do gap ótico. Uma comparação entre as absorções óticas na região do gap dos polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e do cristal diidratado, Figura 5.11, indica que todos os cristais de glicina têm, aproximadamente, o mesmo gap, quando estimado de medidas de absorção ótica.

**Figura 46** - Comparação entre a raiz quadrada do coeficiente de absorção ótica teórica dos polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e do cristal diidratado da glicina.



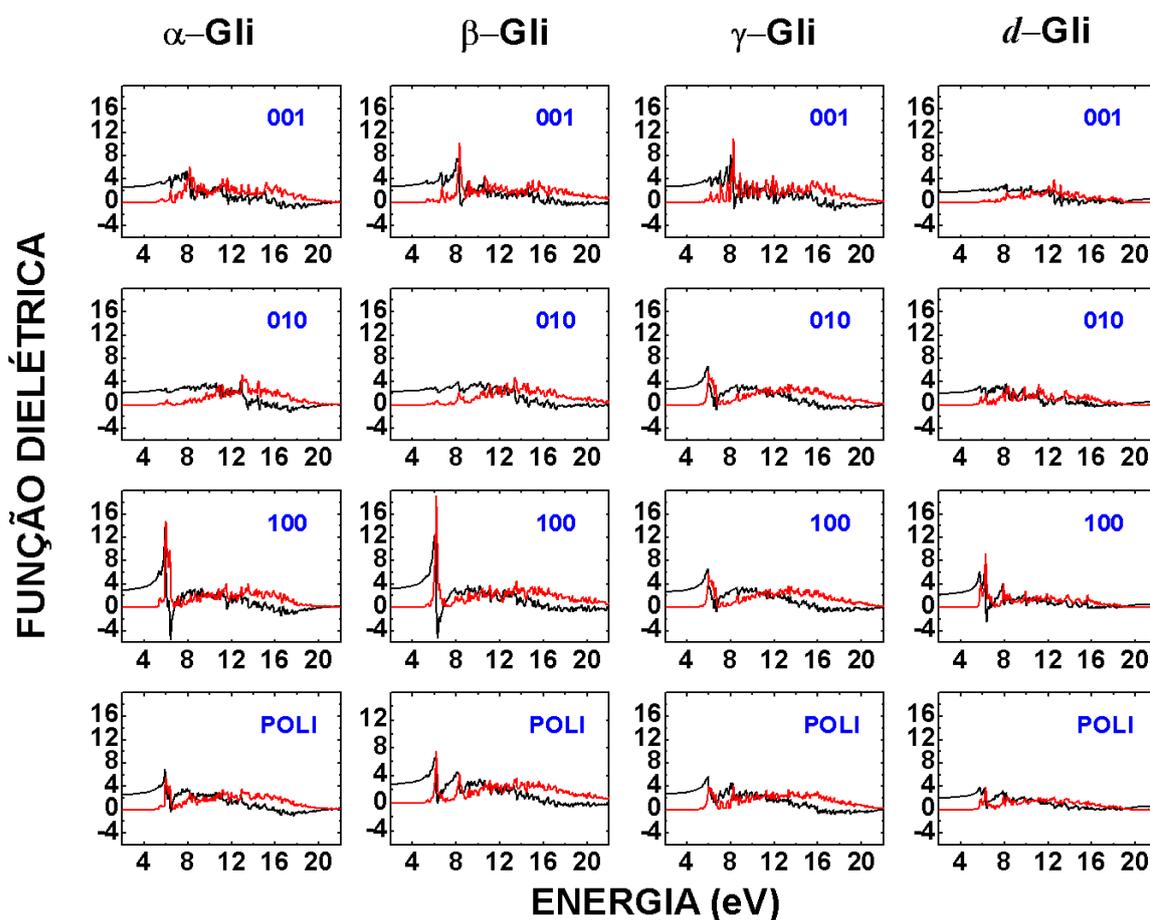
Fonte:

Elaborada pelo autor.

Por último, a função dielétrica  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ , obtida através de cálculos de DFT, para cada cristal de glicina estudado, é apresentada na Figura 5.12. Como  $\epsilon_2$  é aproximadamente relacionado à absorção, discutida anteriormente, iremos focar na parte imaginária  $\epsilon_1$ . No caso da fase  $\alpha$  da glicina,  $\epsilon_1$  em  $\omega=0$  é 2.87, ao longo da direção 100, com um máximo muito pronunciado em 6.0 eV ( $\epsilon_1 = 13.7$ ) e um

mínimo em 6.5 eV ( $\epsilon_1 = -5.60$ ), exibindo um conjunto de máximos e mínimos entre 8 e 20 eV. Para luz incidente polarizada na direção 010, tem-se  $\epsilon_1(0) = 2.17$ , com nenhum máximo ou mínimo acima de 4.0 eV, enquanto para a polarização ao longo de 001.  $\epsilon_1 = 2.54$ . As curvas para a amostra policristalina tem  $\epsilon_1(0) = 2.49$  e um máximo em 5.9 eV ( $\epsilon_1 = 7.03$ ).

**Figura 47** - Função dielétrica, calculada com GGA+TS<sub>850eV</sub>, dos polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e do cristal diidratado (d) da glicina considerando luz plano polarizada nas direções 001, 010 e 100 e a amostra policristalina. A parte real  $\epsilon_2$  é representada pela curva preta, enquanto a parte imaginária,  $\epsilon_1$ , é representada pela curva vermelha.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O polimorfo  $\beta$ , em comparação, apresenta, para a luz polarizada ao longo de 100, uma curva de  $\epsilon_1(\omega)$  com um forte pico em 6.1 eV ( $\epsilon_1(0) = 3.09$ ). A curva para

a direção 010 tem  $\epsilon_1(0) = 2.32$  e, para 001,  $\epsilon_1(0) = 2.73$ , com mais intensidade em 8.0 eV ( $\epsilon_1 = 7.73$ ). Para a amostra policristalina da fase  $\beta$ ,  $\epsilon_1(0) = 2.78$  e dois máximos significantes em 6.1 ( $\epsilon_1 = 6.66$ ) e 8.1 eV ( $\epsilon_1 = 4.56$ ). No polimorfo  $\gamma$  foram observados os seguintes picos:  $\epsilon_1(0) = 2.88$ , no plano 100, 2.54 (010), 2.54 (001), onde as curvas ao longo das direções 010 e 001 foram idênticas, devido a simetria do cristal, e 2.58 para a amostra policristalina.

Finalmente, o cristal diidratado da glicina tem, considerando luz plano polarizada na direção 100,  $\epsilon_1(0) = 2.18$  e dois máximos com valores idênticos ( $\epsilon_1 = 6.27$ ) em 5.7 e 6.2 eV. O mínimo global ocorre em 6.4 eV ( $\epsilon_1 = -2.33$ ), sendo seguido por um máximo secundário em 7.8 eV ( $\epsilon_1 = 4.14$ ). Considerando as polarizações ao longo das direções 010 e 001, observa-se, respectivamente,  $\epsilon_1(0) = 2.00$  e 1.75, com nenhum máximo ou mínimo significativo observado acima de 5 eV. Para a amostra cristalina diidratada,  $\epsilon_1(0) = 1.95$ .

## 6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Os cálculos de DFT realizados neste trabalho, possibilitaram o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e óticas do cristal de diferentes sistemas moleculares cristalinos. O estudo de convergência mostrou, para todos os sistemas estudados, que o funcional que melhor descreveu os cristais estudados foi o GGA com correção de dispersão proposto por Tkatchenko e Scheffler (TS), com desvios menores que 5% do valor experimental. A convergência de todos os cristais foi obtida mesmo quando se utilizou uma base menor, no presente trabalho, 830 eV.

Uma vez alcançada a convergência com o uso dos funcionais, o cálculo da estrutura de bandas eletrônica de Kohn-Sham foi feito, de modo a estimar o tipo e valor dos gaps de energia dos cristais estudados. O gap de energia predito por DFT foi menor que o gap obtido experimentalmente, o que é esperado, uma vez que a teoria do funcional da densidade tende a subestimar o valor de gaps de semicondutores. Em vista disso, a aplicação do método  $\Delta$ -sol foi feita com o intuito de correção do valor do gap de energia predito pelos cálculos de DFT. A descrição por este método levou a um resultado menos satisfatório do que aquele obtido por cálculo usual de DFT, com desvio de 0.66 eV em relação ao gap obtido experimentalmente.

As propriedades óticas dos cristais estudados mostraram forte caráter anisotrópico. Observou-se que as principais transições eram entre estados  $p$ , sendo em sua maioria entre nitrogênio/oxigênio para o carbono.

No geral, o estudo feito no presente trabalho torna-se importante devido as diversas áreas, antes mencionadas, que possuem interesse crescente nas propriedades apresentadas por cristais moleculares, necessitando cada vez estudos mais detalhados sobre tais propriedades e, como foi observado neste e em outros trabalhos já publicados, a teoria do funcional da densidade é um importante aliado neste tipo de pesquisa.

Na continuação deste trabalho, tem-se como perspectiva o estudo das propriedades vibracionais dos cristais e seus polimorfos, identificando todos os modos vibracionais presentes nos espectros de infravermelho e Raman, os quais os cálculos de tais propriedades já foram concluídos, bem como o estudo de interação de proteínas relacionadas a cada composto para melhor entendimento de processos

biológicos como o ciclo da uréia e mecanismo de ação de fumaratos na prevenção e tratamento de esclerose múltipla.

## REFERÊNCIAS

- AL-JADERI, Z.; MAGHAZACHI, A. A. Utilization of Dimethyl Fumarate and Related Molecules for Treatment of Multiple Sclerosis, Cancer, and Other Diseases. **Frontiers in Immunology**, v. 7, 22 jul. 2016.
- ALENCAR, A. BORGES. **Estudo Por Primeiros Princípios de Propriedades Eletrônicas Estruturais de Talco e Calcogenetos de Molibdênio**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.
- ANTONČÍK, E. A new formulation of the method of nearly free electrons. **Czechoslovak Journal of Physics**, v. 4, n. 4, p. 439–451, nov. 1954.
- ANTONČÍK, E. Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 10, n. 4, p. 314–320, ago. 1959.
- ANTONČÍK, E. On the approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. **Czechoslovak Journal of Physics**, v. 10, n. 1, p. 22–27, jan. 1960.
- ARMAGAN, N.; RICHARDS, J. P. G.; URAZ, A. A. The structure of hydroxyurea at liquid-nitrogen temperature. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 32, n. 4, p. 1042–1047, 15 abr. 1976.
- BABAR, D. G.; SARKAR, S. Self-assembled nanotubes from single fluorescent amino acid. **Applied Nanoscience**, v. 7, n. 3–4, p. 101–107, 1 abr. 2017.
- BALAKRISHNAN, T.; BABU, R. R.; RAMAMURTHI, K. Growth, structural, optical and thermal properties of gamma-glycine crystal. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 69, n. 4, p. 1114–8, abr. 2008.
- BARONI, S. et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 73, n. 2, p. 515–562, 6 jul. 2001.
- BARONI, S.; GIANNOZZI, P.; TESTA, A. Green's-function approach to linear response in solids. **Physical Review Letters**, v. 58, n. 18, p. 1861–1864, 4 maio 1987.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1 set. 1988.
- BECKE, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 15 jan. 1993.
- BERLAND, K. et al. van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method. **Reports on Progress in Physics**, v. 78, n. 6, p. 066501, 1 jun. 2015.
- BERMAN, H.; KIM, S. H. A second determination of the structure of hydroxyurea. **Acta crystallographica**, v. 23, n. 1, p. 180–1, 10 jul. 1967.
- BETHE, H. A.; SALPETER, E. E. **Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1957.
- BEZERRA DA SILVA, M. et al. Vibrational Properties of Bulk Boric Acid 2A and 3T Polymorphs and Their Two-Dimensional Layers: Measurements and Density

- Functional Theory Calculations. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 122, n. 5, p. 1312–1325, 8 fev. 2018.
- BHAT, M. N.; DHARMAPRAKASH, S. . New nonlinear optical material: glycine sodium nitrate. **Journal of Crystal Growth**, v. 235, n. 1–4, p. 511–516, fev. 2002a.
- BHAT, M. N.; DHARMAPRAKASH, S. . Growth of nonlinear optical  $\gamma$ -glycine crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 236, n. 1–3, p. 376–380, mar. 2002b.
- BLEIZIFFER, P.; KRUG, M.; GÖRLING, A. Self-consistent Kohn-Sham method based on the adiabatic-connection fluctuation-dissipation theorem and the exact-exchange kernel. **The Journal of Chemical Physics**, v. 142, n. 24, p. 244108, 28 jun. 2015.
- BLÖCHL, P. E. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations. **Physical Review B**, v. 41, n. 8, p. 5414–5416, 15 mar. 1990.
- BONHOMME, C. et al. First-Principles Calculation of NMR Parameters Using the Gauge Including Projector Augmented Wave Method: A Chemist's Point of View. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 5733–5779, 14 nov. 2012.
- BURNESS, C. B.; DEEKS, E. D. Dimethyl Fumarate: A Review of Its Use in Patients with Relapsing-Remitting Multiple Sclerosis. **CNS Drugs**, v. 28, n. 4, p. 373–387, 13 abr. 2014.
- CAETANO, E. W. S., PINHEIRO, J. R.; ZIMMER, M.; FREIRE, V. N.; FARIAS, G. A.; BEZERRA, G. A.; CAVADA, B. S.; FERNANDEZ, J. R. L.; LEITE, J. R.; DE OLIVEIRA, M. C. F.; PINHEIRO, J. A.; LIMA FILHO, J. L.; LEITE ALVES, H. W. **Molecular Signature in the Photoluminescence of  $\alpha$ -Glycine, L-Alanine and L-Asparagine Crystals: Detection, ab initio Calculations, and Bio-sensor Applications**. AIP Conference Proceedings, 2005. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1994494>. Acesso em: 01 abr. 2019
- CANÇADO, R. D.; JESUS, J. A. A doença falciforme no Brasil. **Revista Brasileira de Hematologia e Hemoterapia**, v. 29, n. 3, set. 2007.
- CÂNDIDO-JÚNIOR, J. R. et al. Monoclinic and orthorhombic cysteine crystals are small gap insulators. **Chemical Physics Letters**, v. 512, n. 4–6, p. 208–210, ago. 2011.
- CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 7, p. 566–569, 18 ago. 1980.
- CHAKRABORTY, P.; GAZIT, E. Amino Acid Based Self-assembled Nanostructures: Complex Structures from Remarkably Simple Building Blocks. **ChemNanoMat**, v. 4, n. 8, p. 730–740, ago. 2018.
- CHAN, M. K. Y.; CEDER, G. Efficient Band Gap Prediction for Solids. **Physical Review Letters**, v. 105, n. 19, p. 196403, 5 nov. 2010.
- CHISHOLM, J. A. et al. An ab Initio Study of Observed and Hypothetical Polymorphs of Glycine. **Crystal Growth & Design**, v. 5, n. 4, p. 1437–1442, jul. 2005.
- CLARK, S. J. et al. First principles methods using CASTEP. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 220, n. 5/6, 1 jan. 2005.

- COSTA, S. N. et al. L-Serine Anhydrous Crystals: Structural, Electronic, and Optical Properties by First-Principles Calculations, and Optical Absorption Measurement. **Crystal Growth & Design**, v. 13, n. 7, p. 2793–2802, 3 jul. 2013a.
- COSTA, S. N. et al. L-Serine Anhydrous Crystals: Structural, Electronic, and Optical Properties by First-Principles Calculations, and Optical Absorption Measurement. **Crystal Growth & Design**, v. 13, n. 7, p. 2793–2802, 3 jul. 2013b.
- DA SILVA FILHO, J. G. et al. A comparative density functional theory study of electronic structure and optical properties of  $\alpha$ -aminobutyric acid and its cocrystals with oxalic and benzoic acid. **Chemical Physics Letters**, v. 587, p. 20–24, nov. 2013.
- DA SILVA, M. B. et al. Structural, Electronic, and Optical Properties of Bulk Boric Acid 2A and 3T Polymorphs: Experiment and Density Functional Theory Calculations. **Crystal Growth & Design**, v. 16, n. 11, p. 6631–6640, 2 nov. 2016.
- DALMASCHIO, C. J. et al. Nanocrystals self-assembled in superlattices directed by the solvent–organic capping interaction. **Nanoscale**, v. 5, n. 12, p. 5602–5610, 2013.
- DAVIDSON, E. R.; CHAKRAVORTY, S. A test of the Hirshfeld definition of atomic charges and moments. **Theoretica Chimica Acta**, v. 83, n. 5–6, p. 319–330, 1992.
- DAWSON, A. et al. Effect of High Pressure on the Crystal Structures of Polymorphs of Glycine. **Crystal Growth & Design**, v. 5, n. 4, p. 1415–1427, jul. 2005.
- DAY, G. M. et al. Significant progress in predicting the crystal structures of small organic molecules – a report on the fourth blind test. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 65, n. 2, p. 107–125, 1 abr. 2009.
- DELLEY, B. From molecules to solids with the DMol3 approach. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 18, p. 7756–7764, 8 nov. 2000.
- DION, M. et al. Van der Waals Density Functional for General Geometries. **Physical Review Letters**, v. 92, n. 24, p. 246401, 16 jun. 2004.
- DIRAC, P. A. M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 26, n. 3, p. 376–385, 24 jul. 1930.
- DISTASIO, R. A.; VON LILIENFELD, O. A.; TKATCHENKO, A. Collective many-body van der Waals interactions in molecular systems. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 109, n. 37, p. 14791–14795, 11 set. 2012.
- DOLGONOS, G. A.; LOBODA, O. A.; BOESE, A. D. Development of Embedded and Performance of Density Functional Methods for Molecular Crystals. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 122, n. 2, p. 708–713, 18 jan. 2018.
- DREBUSHCHAK, T. N.; BOLDYREVA, E. V.; SHUTOVA, E. S.  $\beta$ -Glycine. **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, v. 58, n. 6, p. o634–o636, 15 jun. 2002.
- DREIZLER, R. M.; GROSS, E. K. U. **Density Functional Theory**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1990.
- DRESLER, W. F. C.; STEIN, R. Ueber den Hydroxylharnstoff; **Annalen der Chemie und Pharmacie**, v. 150, n. 2, p. 242–252, 1869.

- EHRENFREUND, P. et al. Astrophysical and astrochemical insights into the origin of life. **Reports on Progress in Physics**, v. 65, n. 10, p. 1427–1487, 1 out. 2002.
- ENNACEUR, N. et al. Synthesis, crystal structure, and spectroscopic characterization supported by DFT calculations of organoarsenic compound. **Journal of Molecular Structure**, v. 1144, p. 25–32, set. 2017.
- FABER, R. S.; HAREL, A.; LUBLIN, F. Novel agents for relapsing forms of multiple sclerosis. **Annual. Rev. Med.**, v. 67, p. 309–321, 2016.
- FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo. **Rendiconti Accademia Dei Lincei**, v. 6, p. 602–607, 1927.
- FERMI, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. **Zeitschrift für Physik**, v. 48, n. 1–2, p. 73–79, jan. 1928.
- FILIPPI, C.; UMRIGAR, C. J.; TAUT, M. Comparison of exact and approximate density functionals for an exactly soluble model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 100, n. 2, p. 1290–1296, 15 jan. 1994.
- FIOLHAIS, C.; NOGUEIRA, F.; MARQUES, M. A. L. (EDS.). **A Primer in Density Functional Theory**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003. v. 620
- FLECK, M.; PETROSYAN, A. M. **Salts of Amino Acids**. Cham: Springer International Publishing, 2014.
- FLORES, M. Z. S. et al. Optical absorption and electronic band structure first-principles calculations of  $\alpha$ -glycine crystals. **Physical Review B**, v. 77, n. 11, p. 115104, mar. 2008a.
- FLORES, M. Z. S. et al. Optical absorption and electronic band structure first-principles calculations of  $\alpha$ -glycine crystals. **Physical Review B**, v. 77, n. 11, p. 115104, 4 mar. 2008b.
- FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, v. 61, n. 1–2, p. 126–148, jan. 1930.
- FOK, V. A. **On the Schrodinger Equation for the Helium Atom**. [s.l.] National Research Council of Canada, 1954.
- FOX, M. **Optical Properties of Solids**. New York: Oxford University press, 2001.
- FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; BARONE, V.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; LI, X.; CARIATO, M.; MARENICH, A.; BLOINO, J.; JANESKO, B. G.; GOMPERS, R.; MENUCCI, B.; HRATCHIAN, H. P.; ORTIZ, J. V.; ET AL. Gaussian 09, Revision A.02. **Gaussian Inc.**, 2009.
- GANESH, P. et al. Binding and Diffusion of Lithium in Graphite: Quantum Monte Carlo Benchmarks and Validation of van der Waals Density Functional Methods. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 10, n. 12, p. 5318–5323, 9 dez. 2014.
- GARZA, A. J.; SCUSERIA, G. E. Predicting Band Gaps with Hybrid Density Functionals. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 7, n. 20, p. 4165–4170,

20 out. 2016.

GEISELER, G. J. D. Cox und G. Pilcher: Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. Academic Press, London and New York 1970. 643 Seiten. Preis: 170s. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 74, n. 7, p. 727–727, jul. 1970.

GOBRE, V. V.; TKATCHENKO, A. Scaling laws for van der Waals interactions in nanostructured materials. **Nature Communications**, v. 4, n. 1, p. 2341, 19 dez. 2013.

GÖRBITZ, C. H. Crystal structures of amino acids: from bond lengths in glycine to metal complexes and high-pressure polymorphs. **Crystallography Reviews**, v. 21, n. 3, p. 160–212, 3 jul. 2015.

GORYAINOV, S. V.; BOLDYREVA, E. V.; KOLESNIK, E. N. Raman observation of a new ( $\zeta$ ) polymorph of glycine? **Chemical Physics Letters**, v. 419, n. 4–6, p. 496–500, fev. 2006.

GRIMME, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. **Journal of Computational Chemistry**, v. 25, n. 12, p. 1463–1473, set. 2004.

GRIMME, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006.

GROSS, E. K. U.; DOBSON, J. F.; PETERSILKA, M. Density functional theory of time-dependent phenomena. In: **Density Functional Theory II**. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, [s.d.]. p. 81–172.

GROSS, E. K. U.; DREIZLER, R. M. (EDS.). **Density Functional Theory**. Boston, MA: Springer US, 1995. v. 337

GUERIN, S. et al. Control of piezoelectricity in amino acids by supramolecular packing. **Nature Materials**, v. 17, n. 2, p. 180–186, 4 fev. 2018.

HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 43, n. 20, p. 1494–1497, nov. 1979a.

HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 43, n. 20, p. 1494–1497, 12 nov. 1979b.

HANKE, F. et al. Structure and stability of weakly chemisorbed ethene adsorbed on low-index Cu surfaces: performance of density functionals with van der Waals interactions. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 42, p. 424217, 24 out. 2012.

HARTREE, D. R.; HATREE, W. Self-consistent field, with exchange, for beryllium. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences**, v. 150, n. 869, p. 9–33, maio 1935.

HASNIP, P. J. et al. Density functional theory in the solid state. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 372, n. 2011, p. 20130270–20130270, 10 fev. 2014.

- HEYD, J.; SCUSERIA, G. E. Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 3, p. 1187–1192, 15 jul. 2004.
- HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 8 maio 2003.
- HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. **Theoretica Chimica Acta**, v. 44, n. 2, p. 129–138, 1977a.
- HIRSHFELD, F. L. Bounded-atom fragments for describing molecular charge densities. **Theor. Chim. Acta**, v. 44, n. 129, p. 129–138, 1977b.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 9 nov. 1964.
- HOJA, J.; REILLY, A. M.; TKATCHENKO, A. First-principles modeling of molecular crystals: structures and stabilities, temperature and pressure. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 7, n. 1, p. e1294, jan. 2017.
- HYBERTSEN, M. S.; LOUIE, S. G. First-Principles Theory of Quasiparticles: Calculation of Band Gaps in Semiconductors and Insulators. **Physical Review Letters**, v. 55, n. 13, p. 1418–1421, 23 set. 1985.
- HYBERTSEN, M. S.; LOUIE, S. G. Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies. **Physical Review B**, v. 34, n. 8, p. 5390–5413, 15 out. 1986.
- IITAKA, Y. The crystal structure of  $\gamma$ -glycine. **Acta Crystallographica**, v. 11, n. 3, p. 225–226, 10 mar. 1958.
- IITAKA, Y. The crystal structure of  $\beta$ -glycine. **Acta Crystallographica**, v. 13, n. 1, p. 35–45, 1 jan. 1960.
- IITAKA, Y. The crystal structure of  $\gamma$ -glycine. **Acta Crystallographica**, v. 14, n. 1, p. 1–10, 10 jan. 1961.
- JABALAMELI, A. et al. Interactions of Hydroxyurea with a Water Molecule. Ab Initio Molecular Orbital Study. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 101, n. 19, p. 3619–3625, maio 1997.
- JONES, R. O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. **Reviews of Modern Physics**, v. 87, n. 3, p. 897–923, 25 ago. 2015.
- JONES, R. O.; GUNNARSSON, O. The density functional formalism, its applications and prospects. **Reviews of Modern Physics**, v. 61, n. 3, p. 689–746, 1 jul. 1989.
- JÖNSSON, P. G.; KVICK, Å. ; Precision neutron diffraction structure determination of protein and nucleic acid components. III. The crystal and molecular structure of the amino acid  $\alpha$ -glycine. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 28, n. 6, p. 1827–1833, 15 jun. 1972.
- JUREČKA, P. et al. Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD(T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and

amino acid pairs. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 8, n. 17, p. 1985–1993, 2006.

KANNEMANN, F. O.; BECKE, A. D. van der Waals Interactions in Density-Functional Theory: Intermolecular Complexes. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 6, n. 4, p. 1081–1088, 13 abr. 2010.

KIM, M.-C.; SIM, E.; BURKE, K. Understanding and Reducing Errors in Density Functional Calculations. **Physical Review Letters**, v. 111, n. 7, p. 073003, 15 ago. 2013.

KIM, M.-C.; SIM, E.; BURKE, K. Ions in solution: Density corrected density functional theory (DC-DFT). **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 18, p. 18A528, 14 maio 2014.

KLIMEŠ, J.; BOWLER, D. R.; MICHAELIDES, A. Chemical accuracy for the van der Waals density functional. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, n. 2, p. 022201, 20 jan. 2010.

KLIMEŠ, J.; MICHAELIDES, A. Perspective: Advances and challenges in treating van der Waals dispersion forces in density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 137, n. 12, p. 120901, 28 set. 2012.

KNUDSON, M. D. et al. Probing the Interiors of the Ice Giants: Shock Compression of Water to 700 GPa and 3.8 g/cm<sup>3</sup>. **Physical Review Letters**, v. 108, n. 9, p. 091102, 27 fev. 2012.

KOHN, W.; ROSTOKER, N. Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium. **Physical Review**, v. 94, n. 5, p. 1111–1120, 1 jun. 1954.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Quantum Density Oscillations in an Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 137, n. 6A, p. A1697–A1705, 15 mar. 1965a.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 15 nov. 1965b.

KOIDE, A. A new expansion for dispersion forces and its application. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, v. 9, n. 18, p. 3173–3183, 21 dez. 1976.

KOOIJMAN, H. et al. Dimethyl fumarate. **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, v. 60, n. 5, p. o917–o918, 15 maio 2004.

KORRINGA, J. On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal. **Physica**, v. 13, n. 6–7, p. 392–400, ago. 1947.

KRAMBROCK, K. et al. Two different incorporation sites of manganese in single-crystalline monohydrated L -asparagine studied by electron paramagnetic resonance. **Physical Review B**, v. 75, n. 10, p. 104205, 21 mar. 2007.

KRISTYÁN, S.; PULAY, P. Can (semi)local density functional theory account for the London dispersion forces? **Chemical Physics Letters**, v. 229, n. 3, p. 175–180, out. 1994.

KRONIK, L. et al. Excitation Gaps of Finite-Sized Systems from Optimally Tuned

Range-Separated Hybrid Functionals. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 8, n. 5, p. 1515–1531, 8 maio 2012.

KRONIK, L.; TKATCHENKO, A. Understanding Molecular Crystals with Dispersion-Inclusive Density Functional Theory: Pairwise Corrections and Beyond. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 11, p. 3208–3216, 18 nov. 2014.

KRYACHKO, E. S.; LUDEÑA, E. V. **Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1990.

KRYACHKO, E. S.; LUDEÑA, E. V. Density functional theory: Foundations reviewed. **Physics Reports**, v. 544, n. 2, p. 123–239, nov. 2014.

LANGRETH, D. C.; PERDEW, J. P. Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works. **Physical Review B**, v. 21, n. 12, p. 5469–5493, 15 jun. 1980.

LARSEN, I.K.; JERSLEV, B. The Crystal and Molecular Structure of Hydroxyurea. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 20, p. 983–991, 1966.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 15 jan. 1988.

LEE, K. et al. Evaluation of a density functional with account of van der Waals forces using experimental data of H<sub>2</sub> physisorption on Cu(111). **Physical Review B**, v. 84, n. 19, p. 193408, 17 nov. 2011.

LEITE, J. R.; FERREIRA, L. G. Effects of the Coulomb Correlation on the Calculated Results for Atoms with and without Spin Polarization. **Physical Review A**, v. 3, n. 4, p. 1224–1230, 1 abr. 1971.

LENG, X. et al. GW method and Bethe-Salpeter equation for calculating electronic excitations. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 6, n. 5, p. 532–550, set. 2016.

LONDON, F. Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. **Zeitschrift für Physik**, v. 63, n. 3–4, p. 245–279, mar. 1930.

LOPES, S.; LAPINSKI, L.; FAUSTO, R. Molecular structure and infrared spectra of dimethyl fumarate. Electronic supplementary information (ESI) available: Definition of internal symmetry coordinates, calculated frequencies, IR intensities, Raman activities, potential energy distributions and op. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 16, p. 3965–3974, 1 ago. 2002.

LÓPEZ-CORCUERA, B.; GEERLINGS, A.; ARAGÓN, C. Glycine neurotransmitter transporters: an update. **Molecular membrane biology**, v. 18, n. 1, p. 13–20, [s.d.].

LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of Computational Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 580–592, 15 fev. 2012.

LU, X. et al. Electrochemical biosensing platform based on amino acid ionic liquid functionalized graphene for ultrasensitive biosensing applications. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 62, p. 134–139, dez. 2014.

MAIA, F. F. et al. Anhydrous crystals of DNA bases are wide gap semiconductors.

**The Journal of Chemical Physics**, v. 134, n. 17, p. 175101, 7 maio 2011.

MARCH, N. H. Electron density theory of atoms and molecules. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 12, p. 2262–2267, jun. 1982.

MARGENAU, H. Van der waals forces. **Reviews of Modern Physics**, v. 11, n. 1, p. 1–35, 1 jan. 1939.

MAROM, N. et al. Many-Body Dispersion Interactions in Molecular Crystal Polymorphism. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 26, p. 6629–6632, 24 jun. 2013.

MARSH, R. E. A refinement of the crystal structure of glycine. **Acta Crystallographica**, v. 11, n. 9, p. 654–663, 1 set. 1958.

MCLACHLAN, A. D.; BALL, M. A. Time-Dependent Hartree—Fock Theory for Molecules. **Reviews of Modern Physics**, v. 36, n. 3, p. 844–855, 1 jul. 1964.

MIERTUŠ, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilizaion of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. **Chemical Physics**, v. 55, n. 1, p. 117–129, fev. 1981.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188–5192, 15 jun. 1976.

MORI-SÁNCHEZ, P.; COHEN, A. J.; YANG, W. Localization and Delocalization Errors in Density Functional Theory and Implications for Band-Gap Prediction. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 14, p. 146401, 7 abr. 2008.

MOSZYNSKI, R. **Theory of Intermolecular Forces: An Introductory Account. In Molecular Materials with Specific Interactions – Modeling and Design.** [s.l.] Springer Netherlands, [s.d.].

MULLIKEN, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. **The Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 10, p. 1833–1840, out. 1955.

NALEWAJSKI, R. F.; PARR, R. G. Information theory, atoms in molecules, and molecular similarity. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 97, n. 16, p. 8879–8882, 1 ago. 2000.

NANDA, K. D.; BERAN, G. J. O. Prediction of organic molecular crystal geometries from MP2-level fragment quantum mechanical/molecular mechanical calculations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 137, n. 17, p. 174106, 7 nov. 2012.

NARAYANA MOOLYA, B. et al. Hydrogen bonded nonlinear optical  $\gamma$ -glycine: Crystal growth and characterization. **Journal of Crystal Growth**, v. 280, n. 3–4, p. 581–586, jul. 2005.

NIMALAKIRTHI, R.; HUNT, K. L. C. Nonlocal polarizability density of a model system: A homogeneous electron gas at  $T = 0$ . **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 4, p. 3066–3075, 15 fev. 1993.

O'BOYLE, N. M.; TENDERHOLT, A. L.; LANGNER, K. M. cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms. **Journal of Computational Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 839–845, 15 abr. 2008.

ORTMANN, F.; BECHSTEDT, F.; SCHMIDT, W. G. Semiempirical van der Waals correction to the density functional description of solids and molecular structures. **Physical Review B**, v. 73, n. 205101, p. 1–10, 2006.

PARR, R. G.; YANG, W. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, n. 14, p. 4049–4050, jul. 1984.

PATRICK,; BULTINICK,; DE WINTER, HANS; LANGENAEKER, WILFRIED; TOLLENAERE, J. P. **Computational Medicinal Chemistry for Drug Discovery**. 1st Editio ed. [s.l.] CRC Press, 2003.

PAYNE, M. C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. **Reviews of Modern Physics**, v. 64, n. 4, p. 1045–1097, 1 out. 1992.

PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, 15 jun. 1986.

PERDEW, J. P. **Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy**. AIP Conference Proceedings, 2001. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1390175>. Acesso em: 01 abr. 2019.

PERDEW, J. P. et al. Understanding band gaps of solids in generalized Kohn–Sham theory. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 114, n. 11, p. 2801–2806, 14 mar. 2017.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 28 out. 1996.

PERDEW, J. P.; KURTH, S. Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century. In: [s.l: s.n.]. p. 1–55.

PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A. Density-functional energy gaps of solids demystified. **The European Physical Journal B**, v. 91, n. 6, p. 108, 11 jun. 2018.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 15 maio 1981.

PERGER, W. . Calculation of band gaps in molecular crystals using hybrid functional theory. **Chemical Physics Letters**, v. 368, n. 3–4, p. 319–323, jan. 2003.

PERLOVICH, G. L.; HANSEN, L. K.; BAUHER-BRANDL, A. The Polymorphism of Glycine. Thermochemical and structural aspects. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 66, n. 3, p. 699–715, 2001.

PFROMMER, B. G. et al. Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method. **Journal of Computational Physics**, v. 131, n. 1, p. 233–240, fev. 1997.

PHILLIPS, J. C. Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential. **Physical Review**, v. 112, n. 3, p. 685–695, 1 nov. 1958.

PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. **Physical Review**, v. 116, n. 2, p. 287–294, 15 out. 1959.

- PRASAD, B. B.; RAI, G. Molecular structure, vibrational spectra and quantum chemical MP2/DFT studies toward the rational design of hydroxyurea imprinted polymer. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 105, p. 400–411, mar. 2013.
- PREISS, L. C. et al. Amino-Acid-Based Chiral Nanoparticles for Enantioselective Crystallization. **Advanced Materials**, v. 27, n. 17, p. 2728–2732, maio 2015.
- PRIBRAM-JONES, A.; GROSS, D. A.; BURKE, K. DFT: A Theory Full of Holes? **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 66, n. 1, p. 283–304, abr. 2015.
- PYNE, A.; SURYANARAYANAN, R. Phase Transitions of Glycine in Frozen Aqueous Solutions and During Freeze-Drying. **Pharmaceutical Research**, v. 18, n. 10, p. 1448, 2001.
- RAU, A. R. P. The negative ion of hydrogen. **Journal of Astrophysics and Astronomy**, v. 17, n. 3–4, p. 113–145, dez. 1996.
- REFAELY-ABRAMSON, S. et al. Gap renormalization of molecular crystals from density-functional theory. **Physical Review B**, v. 88, n. 8, p. 081204, 30 ago. 2013.
- REILLY, ANTHONY M.; TKATCHENKO, A. Understanding the role of vibrations, exact exchange, and many-body van der Waals interactions in the cohesive properties of molecular crystals. **J. Chem. Phys.**, v. 139, p. 024705–1, 2013.
- REILLY, A. M.; TKATCHENKO, A. Understanding the role of vibrations, exact exchange, and many-body van der Waals interactions in the cohesive properties of molecular crystals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 139, n. 2, p. 024705, 14 jul. 2013.
- REMKO, M.; LYNE, P. D.; GRAHAM RICHARDS, W. Molecular structure, gas-phase acidity and basicity of N-hydroxyurea. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, n. 23, p. 5353–5357, 1999.
- ROTH, C. M.; NEAL, B. L.; LENHOFF, A. M. Van der Waals interactions involving proteins. **Biophysical Journal**, v. 70, n. 2, p. 977–987, fev. 1996.
- ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, n. 1, p. 253–290, jan. 1981.
- SABATINI, R. et al. Structural evolution of amino acid crystals under stress from a non-empirical density functional. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 42, p. 424209, 24 out. 2012.
- SAHELI, SARKAR; DAS, KRISHNENDU; GHOSH, MOUMITA; DAS, PRASANTA KUMAR; Amino acid functionalized blue and phosphorous-doped green fluorescent carbon dots as bioimaging probe. **RSC Adv.**, v. 5, n. 18, p. 65913–65921, 2015.
- SALDYKA, M. Isomeric and structural determination of N-hydroxyurea: a matrix isolation and theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 15111–15118, 2010.
- SAŁDYKA, M. Photodecomposition of N-hydroxyurea in argon matrices. FTIR and theoretical studies. **RSC Adv.**, v. 3, n. 6, p. 1922–1932, 2013.
- SCHMID, E. W.; ZIELGELMANN, H. **The Quantum Mechanical Three-Body**

**Problem.** [s.l.] Pergamon, 1974.

SCHRÖDINGER, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. **Physical Review**, v. 28, n. 6, p. 1049–1070, 1 dez. 1926.

SEGALL, M. D. et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 11, p. 2717–2744, 25 mar. 2002.

SILVA, A. M. et al. Optical absorption and DFT calculations in L -aspartic acid anhydrous crystals: Charge carrier effective masses point to semiconducting behavior. **Physical Review B**, v. 86, n. 19, p. 195201, 5 nov. 2012.

SILVA, A. M. et al. Assessing the Role of Water on the Electronic Structure and Vibrational Spectra of Monohydrated L -Aspartic Acid Crystals. **Crystal Growth & Design**, v. 13, n. 11, p. 4844–4851, 6 nov. 2013a.

SILVA, A. M. et al. Assessing the Role of Water on the Electronic Structure and Vibrational Spectra of Monohydrated L -Aspartic Acid Crystals. **Crystal Growth & Design**, v. 13, n. 11, p. 4844–4851, 6 nov. 2013b.

SILVA, A. M. et al. Vibrational Spectroscopy and Phonon-Related Properties of the L -Aspartic Acid Anhydrous Monoclinic Crystal. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 49, p. 11791–11803, 10 dez. 2015.

SINGH, A.; XU, Y.-J. The Cell Killing Mechanisms of Hydroxyurea. **Genes**, v. 7, n. 11, p. 99, 17 nov. 2016.

SLATER, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. **Physical Review**, v. 81, n. 3, p. 385–390, 1 fev. 1951.

SNYDER, J. C. et al. Orbital-free bond breaking via machine learning. **The Journal of Chemical Physics**, v. 139, n. 22, p. 224104, 14 dez. 2013.

SOLER, J. M. et al. The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, 25 mar. 2002.

SUROVTSEV, N. V. et al. Glycine phases formed from frozen aqueous solutions: Revisited. **The Journal of Chemical Physics**, v. 137, n. 6, p. 065103, 14 ago. 2012.

TAO, J. et al. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 14, p. 146401, 30 set. 2003.

TELLER, E. On the Stability of Molecules in the Thomas-Fermi Theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 34, n. 4, p. 627–631, 1 out. 1962.

TERESHCHUK, P.; DA SILVA, J. L. F. Ethanol and Water Adsorption on Close-Packed 3d, 4d, and 5d Transition-Metal Surfaces: A Density Functional Theory Investigation with van der Waals Correction. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 46, p. 24695–24705, 26 nov. 2012.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 5, p. 542–548, 24 jan. 1927.

TKATCHENKO, A.; SCHEFFLER, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. **Physical**

**Review Letters**, v. 102, n. 7, p. 073005, 20 fev. 2009.

TRONCOSO, A. B.; ACOSTA, E. Van der Waals free energy model for solubilization of oil in micelles. **Soft Matter**, v. 11, n. 3, p. 516–531, 2015.

**Tulane University - Department of Physics and Engineering Physics - News & amp**, 2010. Disponível em: <http://tulane.edu/sse/pep/newsand-events/upload/most-cited-papers-1981-2010>. Acesso em: 01 abr 2019.

VAN DE STREEK, J.; NEUMANN, M. A. Validation of experimental molecular crystal structures with dispersion-corrected density functional theory calculations. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 66, n. 5, p. 544–558, 1 out. 2010.

VAN DE STREEK, J.; NEUMANN, M. A. Validation of molecular crystal structures from powder diffraction data with dispersion-corrected density functional theory (DFT-D). **Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials**, v. 70, n. 6, p. 1020–1032, 1 dez. 2014.

VINET, P. et al. A universal equation of state for solids. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 19, n. 20, p. L467–L473, 20 jul. 1986.

VRČEK, I. V. et al. Acido-Base Behavior of Hydroxamic Acids: Experimental and Ab Initio Studies on Hydroxyureas. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 46, p. 11756–11768, 20 nov. 2008.

WONG, S. D. et al. Elucidation of the Fe(IV)=O intermediate in the catalytic cycle of the halogenase SyrB2. **Nature**, v. 499, n. 7458, p. 320–323, 17 jul. 2013.

WRIGHT, J. D.,. **Molecular Crystals**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1995.

XU, W.; ZHU, Q.; HU, C. T. The Structure of Glycine Dihydrate: Implications for the Crystallization of Glycine from Solution and Its Structure in Outer Space. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 8, p. 2030–2034, 13 fev. 2017a.

XU, W.; ZHU, Q.; HU, C. T. The Structure of Glycine Dihydrate: Implications for the Crystallization of Glycine from Solution and Its Structure in Outer Space. **Angewandte Chemie**, v. 129, n. 8, p. 2062–2066, 13 fev. 2017b.

YASUI, K.; KATO, K. Oriented Attachment of Cubic or Spherical BaTiO<sub>3</sub> Nanocrystals by van der Waals Torque. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 43, p. 24597–24605, 29 out. 2015.

ZANATTA, G. et al. L-asparagine crystals with wide gap semiconductor features: Optical absorption measurements and density functional theory computations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 12, p. 124511, 28 mar. 2014.

ZAREMBA, E.; KOHN, W. Van der Waals interaction between an atom and a solid surface. **Physical Review B**, v. 13, n. 6, p. 2270–2285, 15 mar. 1976.

ZHENG, X. et al. Improving Band Gap Prediction in Density Functional Theory from Molecules to Solids. **Physical Review Letters**, v. 107, n. 2, p. 026403, 7 jul. 2011.

## APÊNDICE A – MATERIAL SUPLEMENTAR

### Capítulo 3 – Hidroxiureia

**Tabela A3.1** - Coordenadas fracionárias, em Angstroms (Å), dos átomos no cristal monoclinico de hidroxiureia calculadas em diferentes níveis de teoria. Os dados experimentais são apresentados. Os cálculos foram feitos utilizando o conjunto de bases de 830 eV.

Átomo	Exp			LDA			GGA			GGA+TS		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
<b>C1</b>	0.225	0.526	0.474	0.225	0.541	0.478	0.223	0.498	0.464	0.226	0.523	0.470
<b>N1</b>	0.342	0.378	0.617	0.354	0.392	0.625	0.335	0.349	0.612	0.340	0.368	0.616
<b>N2</b>	0.145	0.743	0.495	0.140	0.779	0.500	0.141	0.715	0.480	0.143	0.746	0.488
<b>O1</b>	0.375	0.461	0.783	0.373	0.476	0.795	0.375	0.447	0.774	0.375	0.457	0.781
<b>O2</b>	0.199	0.451	0.325	0.191	0.448	0.320	0.196	0.424	0.319	0.201	0.448	0.321
<b>H1</b>	0.299	0.164	0.297	0.294	0.195	0.325	0.311	0.186	0.304	0.310	0.190	0.312
<b>H2</b>	0.422	0.297	0.103	0.446	0.286	0.125	0.430	0.275	0.120	0.438	0.268	0.123
<b>H3</b>	0.186	0.708	0.115	0.175	0.647	0.131	0.169	0.732	0.100	0.169	0.700	0.110
<b>H4</b>	0.045	0.819	0.400	0.034	0.881	0.380	0.036	0.803	0.370	0.037	0.840	0.376

**Tabela A3.2** - Bond length (Å) and angles (°) calculated in different theory level (cutoff energy: 830 eV) for monoclinic hydroxyurea crystal and molecule in vacuum (calculated using B3LYP functional and 6-311++g (d,p) basis). The experimental fractional Angles and bond length is presented.

<b>Comp. De ligação (R) e ângulos (A)</b>	<b>Exp</b>	<b>LDA</b>	<b>GGA</b>	<b>GGA+TS</b>	<b>Molécula</b>
R(C1-N1)	1.336	1.331	1.370	1.362	1.401
R(C1-N2)	1.325	1.321	1.349	1.344	1.351
R(C1-O2)	1.265	1.280	1.271	1.275	1.230
R(N1-O1)	1.408	1.382	1.409	1.405	1.417
R(N1-H2)	1.138	1.058	1.029	1.031	1.015
R(N2-H4)	0.899	1.037	1.026	1.026	1.007
R(N2-H3)	0.961	1.041	1.020	1.023	1.008
R(O1-H1)	0.940	1.064	1.015	1.020	0.967
A(N1-C1-N2)	118.4	119.9	117.7	118.3	115.7
A(N1-C1-O2)	117.7	117.9	119.4	118.9	119.1
A(C1-N1-O1)	118.5	117.7	118.7	118.9	115.4
A(C1-N1-H2)	119.3	126.1	121.6	122.6	112.0
A(N2-C1-O2)	123.8	122.2	122.9	122.7	125.1
A(C1-N2-H4)	119.9	116.6	119.5	118.4	118.0
A(C1-N2-H3)	116.5	120.4	119.8	120.2	120.2
A(O1-N1-H2)	121.9	116.2	114.2	114.7	109.8
A(N1-O1-H1)	100.2	100.7	103.1	102.5	104.4
A(H4-N2-H3)	122.8	123.0	119.9	120.7	119.2

## Capítulo 4 – Fumarato de dimetila

**Tabela A4.1** - Coordenadas fracionárias, em Angstroms (Å), dos átomos no cristal triclinico de Fumarato de dimetila calculado utilizando o funcional LDA com e sem correção de dispersão. Os dados experimentais são apresentados. Os cálculos foram feitos utilizando o conjunto de bases de 830 eV.

Átomo	Exp			LDA			LDA+OBS		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
H1	0.250	0.201	- 0.044	0.267	0.201	-0.059	0.261	0.179	-0.093
H2	0.062	0.717	0.346	0.164	0.782	0.347	0.071	0.823	0.384
H3	0.461	0.873	0.338	0.634	0.958	0.333	0.552	0.955	0.330
H4	0.417	0.672	0.440	0.631	0.714	0.457	0.548	0.713	0.470
H5	-0.250	-0.201	0.044	-0.267	-0.201	0.059	-0.261	-0.179	0.093
H6	-0.062	-0.717	- 0.346	-0.164	-0.782	-0.347	-0.071	-0.823	-0.384
H7	-0.461	-0.873	- 0.338	-0.634	-0.958	-0.333	-0.552	-0.955	-0.330
H8	-0.417	-0.672	- 0.440	-0.631	-0.714	-0.457	-0.548	-0.713	-0.470
C1	0.099	0.121	0.022	0.113	0.128	0.021	0.101	0.124	0.012
C2	0.094	0.291	0.180	0.163	0.321	0.176	0.114	0.330	0.184
C3	0.307	0.714	0.345	0.458	0.768	0.342	0.372	0.776	0.352
C4	-0.099	-0.121	- 0.022	-0.113	-0.128	-0.021	-0.101	-0.124	-0.012
C5	-0.094	-0.291	-0.18	-0.163	-0.321	-0.176	-0.114	-0.330	-0.184
C6	-0.307	-0.714	- 0.345	-0.458	-0.768	-0.342	-0.372	-0.776	-0.352
O1	0.294	0.532	0.195	0.384	0.568	0.191	0.320	0.568	0.184
O2	-0.068	0.224	0.282	0.024	0.268	0.280	-0.044	0.294	0.312
O3	-0.294	-0.532	- 0.195	-0.384	-0.568	-0.191	-0.320	-0.568	-0.184
O4	0.068	-0.224	- 0.282	-0.024	-0.268	-0.280	0.044	-0.294	-0.312

**Tabela A4.2** - Coordenadas fracionárias, em Angstroms (Å), dos átomos no cristal monoclinico de Fumarato de dimetila calculado com funcional GGA com e sem correções de dispersão. Os dados experimentais são apresentados. Os cálculos foram feitos utilizando o conjunto de bases de 830 eV.

Átomo	Exp			GGA			GGA+GRIMME			GGA+TS		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
<b>H1</b>	0.250	0.201	-0.044	0.280	0.208	-0.046	0.258	0.202	-0.062	0.278	0.208	-0.052
<b>H2</b>	0.062	0.717	0.346	-0.077	0.720	0.324	0.044	0.725	0.359	0.032	0.718	0.349
<b>H3</b>	0.461	0.873	0.338	0.338	0.898	0.321	0.477	0.911	0.328	0.473	0.897	0.327
<b>H4</b>	0.417	0.672	0.440	0.187	0.672	0.428	0.496	0.685	0.456	0.437	0.661	0.450
<b>H5</b>	-0.250	-0.201	0.044	-0.280	-0.208	0.046	-0.258	-0.202	0.062	-0.278	-0.208	0.052
<b>H6</b>	-0.062	-0.717	-0.346	0.077	-0.720	-0.324	-0.044	-0.725	-0.359	-0.032	-0.718	-0.349
<b>H7</b>	-0.461	-0.873	-0.338	-0.338	-0.898	-0.321	-0.477	-0.911	-0.328	-0.473	-0.897	-0.327
<b>H8</b>	-0.417	-0.672	-0.440	-0.187	-0.672	-0.428	-0.496	-0.685	-0.456	-0.437	-0.661	-0.450
<b>C1</b>	0.099	0.121	0.022	0.085	0.124	0.023	0.098	0.124	0.021	0.101	0.123	0.023
<b>C2</b>	0.094	0.291	0.180	0.015	0.292	0.170	0.104	0.299	0.181	0.092	0.289	0.179
<b>C3</b>	0.307	0.714	0.345	0.159	0.718	0.326	0.330	0.728	0.345	0.309	0.714	0.340
<b>C4</b>	-0.099	-0.121	-0.022	-0.085	-0.124	-0.023	-0.098	-0.124	-0.021	-0.101	-0.123	-0.023
<b>C5</b>	-0.094	-0.291	-0.180	-0.015	-0.292	-0.170	-0.104	-0.299	-0.181	-0.092	-0.289	-0.179
<b>C6</b>	-0.307	-0.714	-0.345	-0.159	-0.718	-0.326	-0.330	-0.728	-0.345	-0.309	-0.714	-0.340
<b>O1</b>	0.294	0.532	0.195	0.209	0.534	0.187	0.304	0.540	0.192	0.296	0.532	0.192
<b>O2</b>	-0.068	0.224	0.282	-0.187	0.227	0.262	-0.049	0.238	0.288	-0.073	0.222	0.282
<b>O3</b>	-0.294	-0.532	-0.195	-0.209	-0.534	-0.187	-0.304	-0.540	-0.192	-0.296	-0.532	-0.192
<b>O4</b>	0.068	-0.224	-0.282	0.187	-0.227	-0.262	0.049	-0.238	-0.288	0.073	-0.222	-0.282

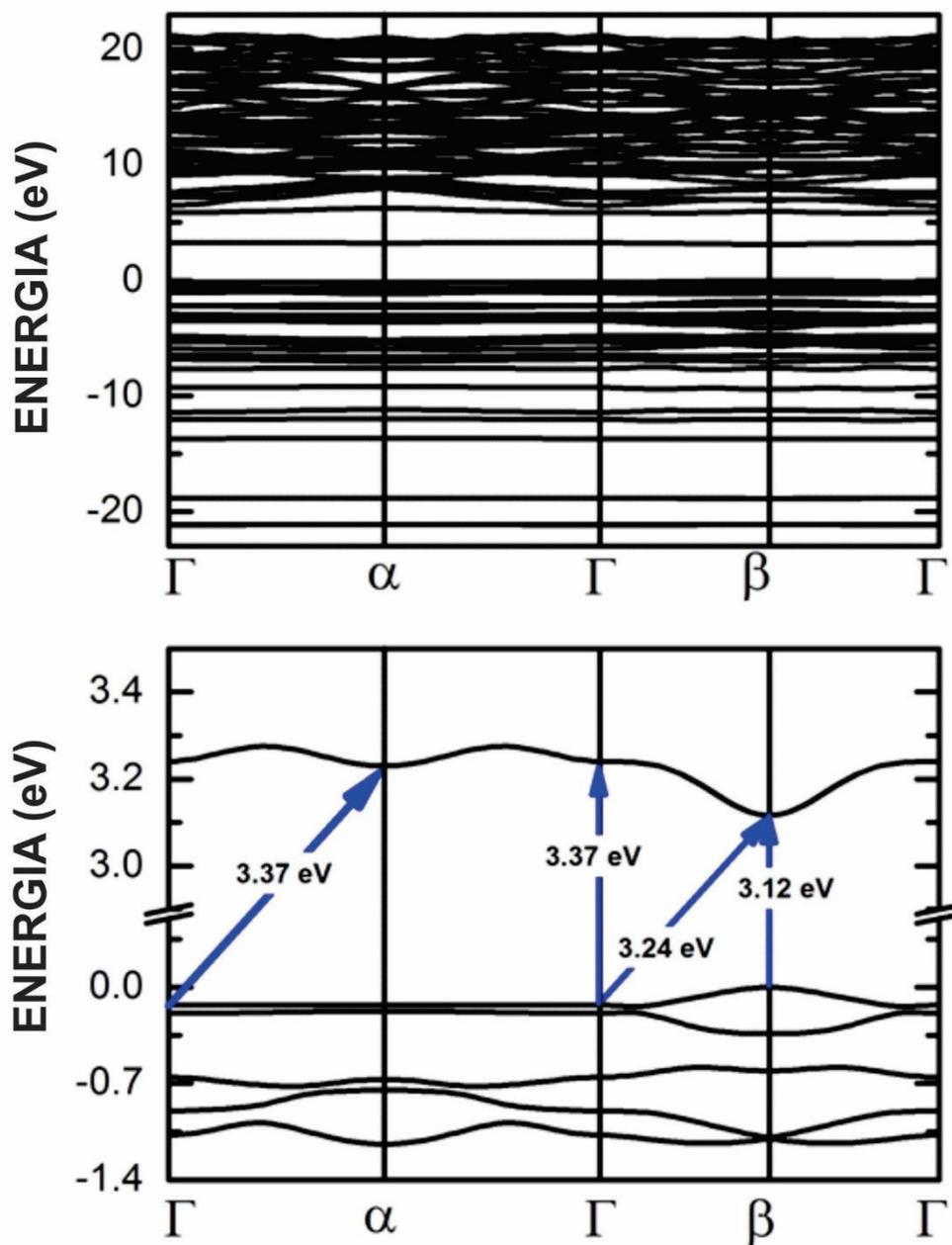
**Tabela A4.3** - Comprimento de ligação (Å) calculados em diferentes níveis de teoria (energia de corte de 830 eV) para o cristal triclinico do Fumarato de dimetila e para a molécula no vácuo (calculado utilizando o funcional B3LYP e conjunto de bases 6-311G++(d,p). Os comprimentos de ligação e ângulos experimentais são apresentados.

Comprimento de ligação (R)	Exp	LDA	LDA+OBS	GGA	GGA+TS	GGA+Grimme	Molécula
R(C1-H1)	0.952	1.102	1.099	1.098	1.093	1.095	1.088
R(C1-H2)	0.953	1.101	1.101	1.094	1.092	1.093	1.091
R(C1-H3)	0.935	1.105	1.100	1.097	1.096	1.097	1.091
R(O1-C1)	1.452	1.431	1.423	1.451	1.451	1.454	1.440
R(O1-C2)	1.337	1.334	1.328	1.355	1.352	1.351	1.347
R(O2-C2)	1.203	1.214	1.214	1.219	1.219	1.221	1.210
R(C2-C3)	1.488	1.464	1.455	1.486	1.482	1.482	1.485
R(C3-H4)	0.955	1.098	1.094	1.091	1.089	1.090	1.083
R(C3-C4)	1.318	1.332	1.329	1.342	1.341	1.341	1.336
R(C4-H5)	0.955	1.098	1.094	1.091	1.089	1.090	1.083
R(C4-C5)	1.488	1.464	1.455	1.486	1.482	1.482	1.485
R(C5-O3)	1.337	1.334	1.328	1.355	1.352	1.351	1.347
R(C5-O4)	1.203	1.214	1.214	1.219	1.219	1.221	1.210
R(C6-O3)	1.452	1.431	1.423	1.451	1.451	1.454	1.440
R(C6-H6)	0.952	1.102	1.099	1.098	1.093	1.095	1.088
R(C6-H7)	0.953	1.101	1.101	1.094	1.092	1.093	1.091
R(C6-H8)	0.935	1.105	1.100	1.097	1.096	1.097	1.091

**Tabela A4.4** - Ângulos ( $^{\circ}$ ) calculados em diferentes níveis de teoria (energia de corte de 830 eV) para o cristal triclinico do Fumarato de dimetila e para a molécula no vácuo (calculado utilizando o funcional B3LYP e conjunto de bases 6-311G++(d,p). Os comprimentos de ligação e ângulos experimentais são apresentados.

Ângulo de ligação (A)	Exp	LDA	LDA+OBS	GGA	GGA+TS	GGA+Grimme	Molécula
A(C1-O1-C2)	115.45	115.03	115.27	115.45	115.44	115.09	115.96
A(C2-C3-H4)	115.38	117.94	118.80	117.79	117.28	117.94	114.19
A(O1-C2-O2)	124.01	123.00	122.96	123.99	123.79	123.78	123.77
A(O1-C2-C3)	111.01	111.41	111.89	110.12	110.23	110.58	113.21
A(O2-C2-C3)	124.97	125.59	125.16	125.89	125.98	125.64	123.01
A(O1-C1-H1)	109.08	109.92	111.94	109.73	110.34	110.12	105.40
A(O1-C1-H2)	105.34	105.41	105.93	104.98	104.89	104.96	110.36
A(O1-C1-H3)	109.87	110.01	109.80	110.38	110.08	109.63	110.36
A(H1-C1-H2)	111.64	110.76	109.83	111.00	111.25	111.58	110.71
A(H1-C1-H3)	111.94	109.08	109.48	109.39	109.21	109.44	110.71
A(H2-C1-H3)	108.76	111.61	109.79	111.28	111.02	111.02	109.25
A(C6-O3-C5)	115.45	115.03	115.27	115.45	115.44	115.09	115.96
A(C5-C4-H5)	115.38	117.94	118.80	117.79	117.28	117.94	114.19
A(O3-C5-O4)	124.01	123.00	122.96	123.99	123.79	123.78	123.77
A(O3-C5-C4)	111.01	111.41	111.89	110.12	110.23	110.58	113.21
A(O4-C5-C4)	124.97	125.59	125.16	125.89	125.98	125.64	123.01
A(O3-C6-H6)	109.08	109.92	111.94	109.73	110.34	110.12	105.40
A(O3-C6-H7)	105.34	105.41	105.93	104.98	104.89	104.96	110.36
A(O3-C6-H8)	109.87	110.01	109.80	110.38	110.08	109.63	110.36
A(H6-C6-H7)	111.64	110.76	109.83	111.00	111.25	111.58	110.71
A(H6-C6-H8)	111.94	109.08	109.48	109.39	109.21	109.44	110.71
A(H7-C6-H8)	108.76	111.61	109.79	111.28	111.02	111.02	109.25

**Figura A4.1** - Estrutura de bandas total (superior) e em torno do gap (inferior) do cristal triclinico de Fumarato de dimetila nas direções perpendicular ( $\alpha$ ) e paralela ( $\beta$ ) ao plano molecular. Os cálculos foram feitos no nível de teoria GGA+TS<sub>830eV</sub>.



## Capítulo 5 – Glicina

**Tabela A5.1** - Coordenadas fracionárias dos átomos no cristal da  $\alpha$ -glicina – Experimental e calculado via DFT no level GGA+TS com energia de corte de 850eV.

Átomo	$\alpha$ -Gli Experimental			$\alpha$ -Gli DFT otimizado		
	x	y	z	x	y	z
H1	0.1010	0.3860	1.3320	0.1263	0.3815	1.3542
H2	-0.0860	0.2710	1.2340	-0.0907	0.2631	1.2378
H3	-0.4920	0.3870	1.1400	-0.5007	0.3843	1.1290
H4	-0.3030	0.4900	1.2290	-0.2934	0.4979	1.2245
H5	-0.2950	0.3980	1.4320	-0.2942	0.4013	1.4540
H6	0.3990	0.8860	-0.8320	0.3737	-0.8815	0.8542
H7	0.5860	0.7710	-0.7340	0.5907	-0.7631	0.7378
H8	0.9920	0.8870	-0.6400	1.0007	-0.8843	0.6290
H9	0.8030	0.9900	-0.7290	0.7934	-0.9979	0.7245
H10	0.7950	0.8980	-0.9320	0.7942	-0.9013	0.9540
H11	-0.1010	-0.3860	-1.3320	-0.1263	-0.3815	-1.3542
H12	0.0860	-0.2710	-1.2340	0.0907	-0.2631	-1.2378
H13	0.4920	-0.3870	-1.1400	0.5007	-0.3843	-1.1290
H14	0.3030	-0.4900	-1.2290	0.2934	-0.4979	-1.2245
H15	0.2950	-0.3980	-1.4320	0.2942	-0.4013	-1.4540
H16	0.6010	0.1140	1.8320	0.6263	0.1185	1.8542
H17	0.4140	0.2290	1.7340	0.4093	0.2369	1.7378
H18	0.0080	0.1130	1.6400	-0.0007	0.1157	1.6290
H19	0.1970	0.0100	1.7290	0.2066	0.0021	1.7245
H20	0.2050	0.1020	1.9320	0.2058	0.0987	1.9540
C1	-0.0752	0.3750	0.9341	-0.0685	0.3728	0.9322
C2	-0.0647	0.3549	1.2130	-0.0702	0.3532	1.2087
C3	0.5752	0.8750	-0.4341	0.5685	-0.8728	0.4322
C4	0.5647	0.8549	-0.7130	0.5702	-0.8532	0.7087
C5	0.0752	-0.3750	-0.9341	0.0685	-0.3728	-0.9322
C6	0.0647	-0.3549	-1.2130	0.0702	-0.3532	-1.2087
C7	0.4248	0.1250	1.4341	0.4315	0.1272	1.4322
C8	0.4353	0.1451	1.7130	0.4298	0.1468	1.7087
N1	-0.3008	0.4104	1.2588	-0.3045	0.4123	1.2561
N2	0.8008	0.9104	-0.7588	0.8045	-0.9123	0.7561
N3	0.3008	-0.4104	-1.2588	0.3045	-0.4123	-1.2561
N4	0.1992	0.0896	1.7588	0.1955	0.0877	1.7561
O1	-0.3042	0.4055	0.7653	-0.2983	0.3960	0.7550
O2	0.1472	0.3586	0.8954	0.1634	0.3632	0.8996
O3	0.8042	0.9055	-0.2653	0.7983	-0.8960	0.2550
O4	0.3528	0.8586	-0.3954	0.3366	-0.8632	0.3996
O5	0.3042	-0.4055	-0.7653	0.2983	-0.3960	-0.7550
O6	-0.1472	-0.3586	-0.8954	-0.1634	-0.3632	-0.8996
O7	0.1958	0.0945	1.2653	0.2017	0.1040	1.2550
O8	0.6472	0.1414	1.3954	0.6634	0.1368	1.3996

**Tabela A5.2** - Coordenadas fracionárias dos átomos no cristal da  $\beta$ -glicina – Experimental e calculado via DFT no level GGA+TS com energia de corte de 850eV.

Átomo	$\beta$ -Gli Experimental			$\beta$ -Gli DFT otimizado		
	x	y	z	x	y	z
<b>H1</b>	0.0510	0.0640	1.3760	0.0897	0.0652	1.3690
<b>H2</b>	-0.1120	0.2610	1.2860	-0.1294	0.2936	1.2702
<b>H3</b>	-0.3130	-0.1160	1.2100	-0.3310	-0.1502	1.2344
<b>H4</b>	-0.5260	0.0470	1.1590	-0.5507	0.0600	1.1201
<b>H5</b>	-0.3310	0.0390	1.4120	-0.3481	0.0384	1.4569
<b>H6</b>	-0.0510	0.5640	-1.3760	-0.0897	0.5652	-1.3690
<b>H7</b>	0.1120	0.7610	-1.2860	0.1294	0.7936	-1.2702
<b>H8</b>	0.3130	0.3840	-1.2100	0.3310	0.3498	-1.2344
<b>H9</b>	0.5260	0.5470	-1.1590	0.5507	0.5600	-1.1201
<b>H10</b>	0.3310	0.5390	-1.4120	0.3481	0.5384	-1.4569
<b>C1</b>	-0.1122	0.1267	1.2305	-0.1126	0.1262	1.2247
<b>C2</b>	-0.1337	0.1157	0.9391	-0.1243	0.1132	0.9369
<b>C3</b>	0.1122	0.6267	-1.2305	0.1126	0.6262	-1.2247
<b>C4</b>	0.1337	0.6157	-0.9391	0.1243	0.6132	-0.9369
<b>N1</b>	-0.3509	0.0129	1.2623	-0.3503	0.0103	1.2601
<b>N2</b>	0.3509	0.5129	-1.2623	0.3503	0.5103	-1.2601
<b>O1</b>	0.0914	0.1405	0.9029	0.1083	0.1352	0.9062
<b>O2</b>	-0.3780	0.0897	0.7575	-0.3662	0.0885	0.7499
<b>O3</b>	-0.0914	0.6405	-0.9029	-0.1083	0.6352	-0.9062
<b>O4</b>	0.3780	0.5897	-0.7575	0.3662	0.5885	-0.7499

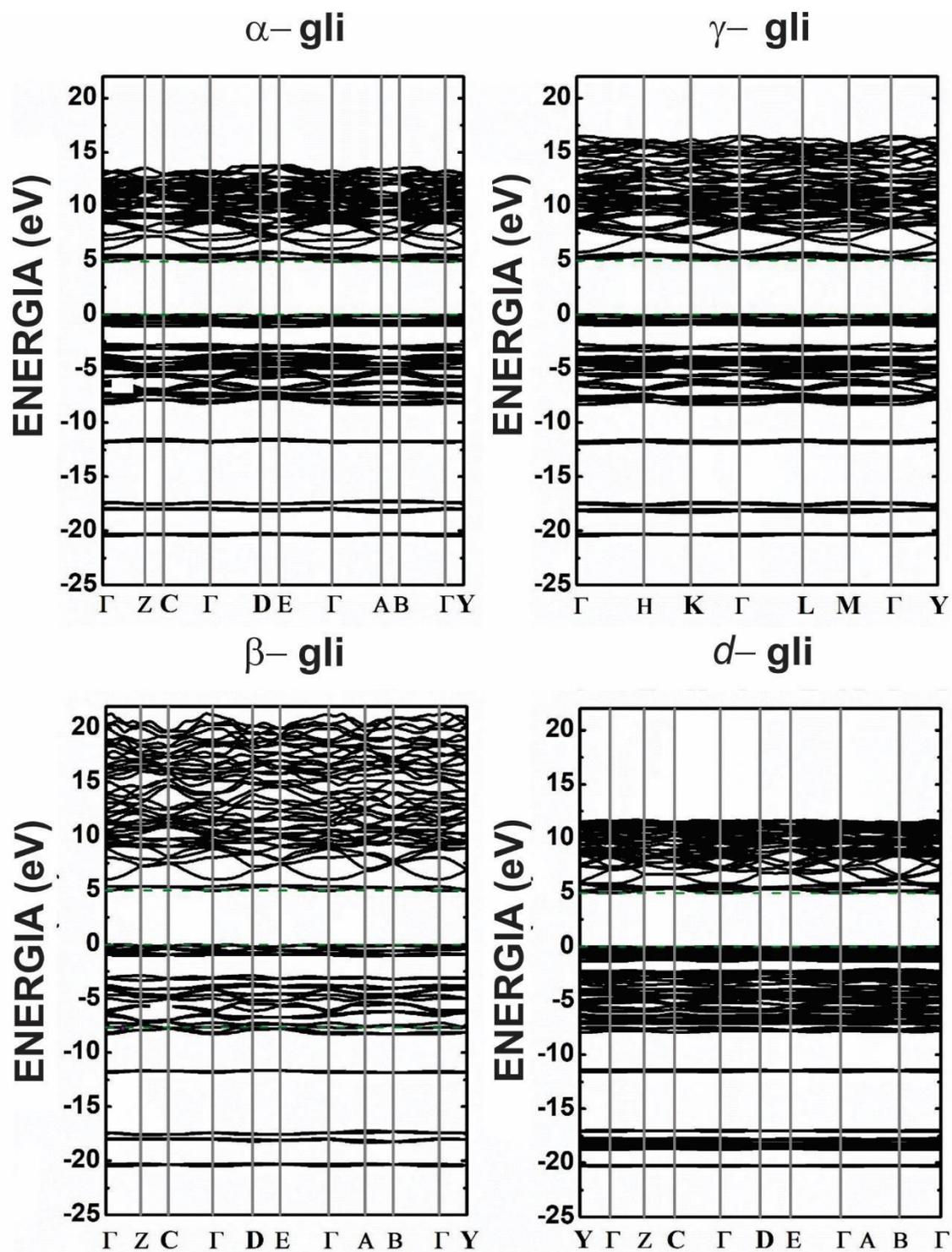
**Tabela A5.3** - Coordenadas fracionárias dos átomos no cristal da  $\gamma$ -glicina – Experimental e calculado via DFT no level GGA+TS com energia de corte de 850eV.

Átomo	$\gamma$ -Gli Experimental			$\gamma$ -Gli DFT otimizado		
	x	y	z	x	y	z
H1	0.6650	0.4780	0.5470	0.5118	0.4460	0.5767
H2	0.4550	0.5220	0.5700	0.4709	0.6723	0.5405
H3	0.8860	0.8230	0.5760	0.9036	0.7015	0.5751
H4	0.7240	0.8890	0.5890	0.8545	0.9156	0.5694
H5	0.7080	0.7440	0.8060	0.7756	0.7459	0.8166
H6	-0.4780	0.1870	1.2137	-0.4460	0.0658	1.2434
H7	-0.5220	-0.0670	1.2367	-0.6723	-0.2014	1.2072
H8	-0.8230	0.0630	1.2427	-0.7015	0.2021	1.2418
H9	-0.8890	-0.1650	1.2557	-0.9156	-0.0611	1.2361
H10	-0.7440	-0.0360	1.4727	-0.7459	0.0297	1.4833
H11	-0.1870	-0.6650	0.8803	-0.0658	-0.5118	0.9100
H12	0.0670	-0.4550	0.9033	0.2014	-0.4709	0.8739
H13	-0.0630	-0.8860	0.9093	-0.2021	-0.9036	0.9085
H14	0.1650	-0.7240	0.9223	0.0611	-0.8545	0.9028
H15	0.0360	-0.7080	1.1393	-0.0297	-0.7756	1.1499
C1	0.6070	0.6080	0.2208	0.6087	0.6076	0.2231
C2	0.6014	0.5769	0.4967	0.5819	0.6103	0.4996
C3	-0.6080	-0.0010	0.8875	-0.6076	0.0011	0.8898
C4	-0.5769	0.0245	1.1634	-0.6103	-0.0284	1.1663
C5	0.0010	-0.6070	0.5541	-0.0011	-0.6087	0.5564
C6	-0.0245	-0.6014	0.8300	0.0284	-0.5819	0.8330
N1	0.7543	0.7834	0.6222	0.7929	0.7542	0.6237
N2	-0.7834	-0.0291	1.2889	-0.7542	0.0387	1.2904
N3	0.0291	-0.7543	0.9555	-0.0387	-0.7929	0.9571
O1	0.7673	0.7786	0.1328	0.7835	0.7580	0.1284
O2	0.4570	0.4565	0.1004	0.4508	0.4585	0.1076
O3	-0.7786	-0.0113	0.7995	-0.7580	0.0255	0.7951
O4	-0.4565	0.0005	0.7671	-0.4585	-0.0076	0.7743
O5	0.0113	-0.7673	0.4661	-0.0255	-0.7835	0.4618
O6	-0.0005	-0.4570	0.4337	0.0076	-0.4508	0.4410

**Tabela A5.4** - Coordenadas fracionárias dos átomos no cristal diidratado da glicina – Experimental e calculado via DFT no level GGA+TS com energia de corte de 850eV.

Átomo	<i>d</i> -Gli Experimental			<i>d</i> -Gli DFT otimizado		
	x	y	z	x	y	z
H1	0.3559	0.4338	1.0604	0.3771	0.4591	1.0899
H2	0.3478	0.4540	0.8665	0.3555	0.4376	0.8611
H3	0.2416	0.3420	0.9250	0.2431	0.3260	0.9842
H4	0.1333	0.5636	1.0421	0.1220	0.5672	1.0642
H5	0.0972	0.5594	0.8279	0.0989	0.5482	0.8228
H6	0.5268	0.4287	0.6573	0.5345	0.4084	0.6496
H7	0.4590	0.5808	0.6522	0.4539	0.5817	0.6344
H8	0.0866	0.3301	0.5863	0.0448	0.3340	0.5674
H9	0.1525	0.4316	0.4828	0.1617	0.4439	0.4895
H10	-0.3559	0.9338	-0.5604	-0.3771	0.9591	-0.5899
H11	-0.3478	0.9540	-0.3665	-0.3555	0.9376	-0.3611
H12	-0.2416	0.8420	-0.4250	-0.2431	0.8260	-0.4842
H13	-0.1333	1.0636	-0.5421	-0.1220	1.0672	-0.5642
H14	-0.0972	1.0594	-0.3279	-0.0989	1.0482	-0.3228
H15	-0.5268	0.9287	-0.1573	-0.5345	0.9084	-0.1496
H16	-0.4590	1.0808	-0.1522	-0.4539	1.0817	-0.1344
H17	-0.0866	0.8301	-0.0863	-0.0448	0.8340	-0.0674
H18	-0.1525	0.9316	0.0172	-0.1617	0.9439	0.0105
H19	-0.3559	-0.4338	-1.0604	-0.3771	-0.4591	-1.0899
H20	-0.3478	-0.4540	-0.8665	-0.3555	-0.4376	-0.8611
H21	-0.2416	-0.3420	-0.9250	-0.2431	-0.3260	-0.9842
H22	-0.1333	-0.5636	-1.0421	-0.1220	-0.5672	-1.0642
H23	-0.0972	-0.5594	-0.8279	-0.0989	-0.5482	-0.8228
H24	-0.5268	-0.4287	-0.6573	-0.5345	-0.4084	-0.6496
H25	-0.4590	-0.5808	-0.6522	-0.4539	-0.5817	-0.6344
H26	-0.0866	-0.3301	-0.5863	-0.0448	-0.3340	-0.5674
H27	-0.1525	-0.4316	-0.4828	-0.1617	-0.4439	-0.4895
H28	0.3559	0.0662	1.5604	0.3771	0.0409	1.5899
H29	0.3478	0.0460	1.3665	0.3555	0.0624	1.3611
H30	0.2416	0.1580	1.4250	0.2431	0.1740	1.4842
H31	0.1333	-0.0636	1.5421	0.1220	-0.0672	1.5642
H32	0.0972	-0.0594	1.3279	0.0989	-0.0482	1.3228
C1	0.5268	0.0713	1.1573	0.5345	0.0916	1.1496
C2	0.4590	-0.0808	1.1522	0.4539	-0.0817	1.1344
C3	0.0866	0.1699	1.0863	0.0448	0.1660	1.0674
C4	0.1525	0.0684	0.9828	0.1617	0.0561	0.9895
C5	0.2523	0.7429	0.9388	0.2446	0.7445	0.9404
C6	0.1797	0.5720	0.9386	0.1809	0.5714	0.9473
C7	-0.2523	1.2429	-0.4388	-0.2446	1.2445	-0.4404
C8	-0.1797	1.0720	-0.4386	-0.1809	1.0714	-0.4473
N1	-0.2523	-0.7429	-0.9388	-0.2446	-0.7445	-0.9404
N2	-0.1797	-0.5720	-0.9386	-0.1809	-0.5714	-0.9473
N3	0.2523	-0.2429	1.4388	0.2446	-0.2445	1.4404
N4	0.1797	-0.0720	1.4386	0.1809	-0.0714	1.4473
O1	0.2924	0.4371	0.9486	0.2967	0.4395	0.9705
O2	-0.2924	0.9371	-0.4486	-0.2967	0.9395	-0.4705
O3	-0.2924	-0.4371	-0.9486	-0.2967	-0.4395	-0.9705
O4	0.2924	0.0629	1.4486	0.2967	0.0605	1.4705
O5	0.3959	0.7533	0.9633	0.3865	0.7637	0.9753
O6	0.1508	0.8496	0.9160	0.1466	0.8561	0.9026
O7	0.4917	0.4990	0.7151	0.4915	0.4931	0.7205
O8	0.1548	0.3365	0.5273	0.1510	0.3381	0.5498
O9	-0.3959	1.2533	-0.4633	-0.3865	1.2637	-0.4753
O10	-0.1508	1.3496	-0.4160	-0.1466	1.3561	-0.4026
O11	-0.4917	0.9990	-0.2151	-0.4915	0.9931	-0.2205
O12	-0.1548	0.8365	-0.0273	-0.1510	0.8381	-0.0498
O13	-0.3959	-0.7533	-0.9633	-0.3865	-0.7637	-0.9753
O14	-0.1508	-0.8496	-0.9160	-0.1466	-0.8561	-0.9026
O15	-0.4917	-0.4990	-0.7151	-0.4915	-0.4931	-0.7205
O16	-0.1548	-0.3365	-0.5273	-0.1510	-0.3381	-0.5498

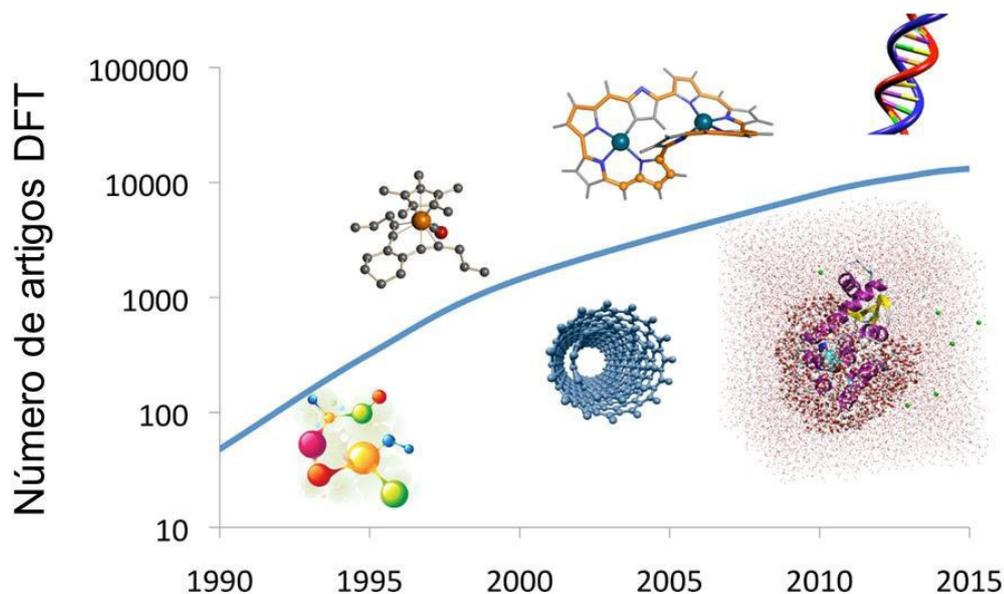
Figura A5.1 - Estrutura de bandas completa para os polimorfos da glicina e o cristal diidratado.



## APÊNDICE B – TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A equação de Schrödinger independente do tempo,  $H \Psi_n = E_n \Psi_n$ , prediz que, se certas propriedades de um sistema são medidas, o resultado deve ser sua quantização, *i.e.* somente valores discretos das mesmas podem ocorrer, que são associados aos famosos números quânticos  $n$ . A equação de Schrödinger encontrou ampla aceitação inicial na explicação da estabilidade e propriedades do átomo de hidrogênio (sistema de dois corpos), e depois a uma miríade de sistemas com “dimensões quânticas), *i.e.* da ordem de poucos Angstroms mas limitados a dois corpos. Este sucesso levou mesmo seu criador a buscar explicar com uma fundamentação quântica o que é a vida com argumentações compiladas no seu célebre livro *What is life?*, que influenciou gerações seguidas de biólogos, inclusive Crick. No entanto, a solvabilidade na mecânica quântica de sistemas com  $N$ -elétrons é exaurida logo pelo hidrogênio ( $N = 1$ ) e o átomo de hélio ( $N = 2$ ) (BETHE; SALPETER, 1957; FOK, 1954; KRYACHKO; LUDEÑA, 2014; RAU, 1996; SCHMID, E. W.; ZIELGELMANN, H., 1974)

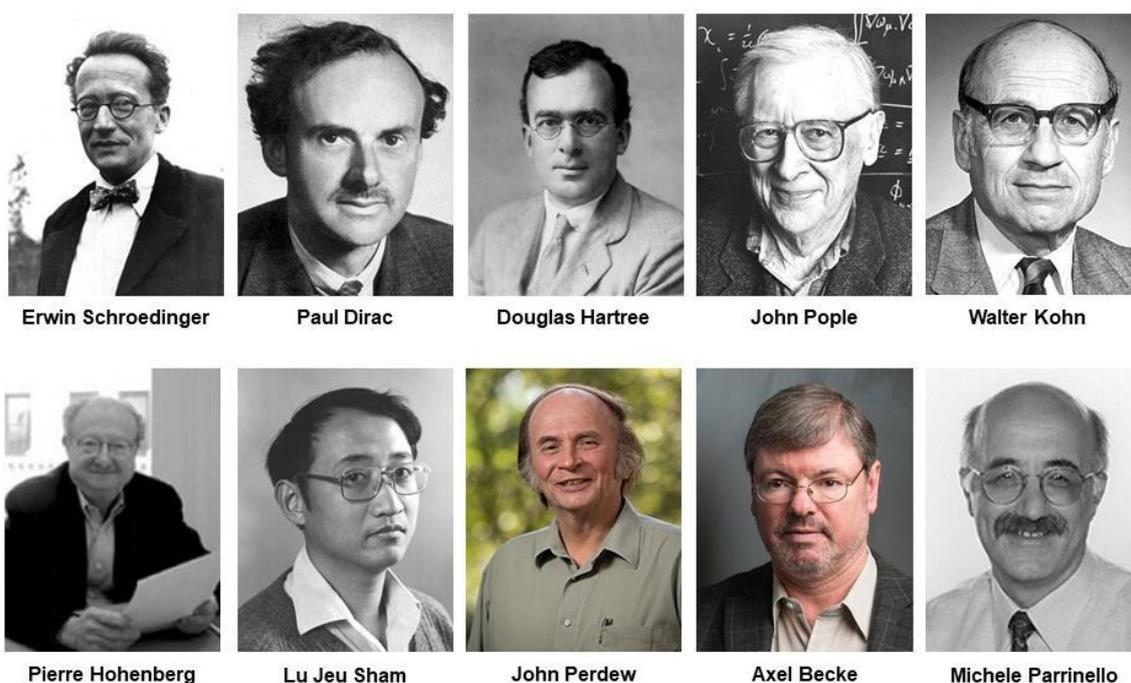
**Figura B1** – Estimativa do enorme crescimento e diversidade de aplicações da DFT.



**Fonte:** Modificação pelo autor de figura em [http://internships.dipc.org/DFT\\_1.html](http://internships.dipc.org/DFT_1.html).

Com o desenvolvimento da ciência dos materiais, química fina, biologia molecular, os muitos ramos da física da matéria condensada, os sistemas nanoscópicos atualmente, etc. a questão de como lidar com a mecânica quântica de sistemas de muitas-partículas formadas por milhares de elétrons e centenas de núcleos atômicos, tem relevância destacada (KRYACHKO; LUDEÑA, 2014) – ver **Figura A2.1**. A dificuldade básica é que uma solução exata destes problemas por intermédio da aplicação direta e trabalhosa da equação de Schrödinger, tanto de forma numérica, variacional ou em versões da teoria da perturbação, é atualmente fora do alcance mesmo com os mais potentes supercomputadores. É por esta razão que maneiras alternativas para lidar com o problema de muitos-corpos na mecânica quântica têm sido vigorosamente perseguidas, mesmo logo após a proposição da equação de Schrödinger, tanto por químicos como por físicos. Como consequência destes esforços, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tem emergido (são pelo menos cinco décadas de desenvolvimento já!) como uma opção viável para o tratamento deste problema (FIOLHAIS; NOGUEIRA; MARQUES, 2003; GROSS; DREIZLER, 1995; KRYACHKO; LUDEÑA, 1990, 2014; MARCH, 1982).

**Figura B.2** - Cientistas com atividade importante na mecânica quântica e no desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade.



**Fonte:** Elaborada pelo Prof. V. N. Freire com diversas fotos obtidas via download do Google.

A Real Academia de Ciências da Suécia outorgou o Prêmio Nobel de Química em 1998 aos pesquisadores: Walter Kohn, Professor da Universidade da Califórnia, Santa Bárbara, Califórnia, EUA, por sua contribuição ao desenvolvimento da Teoria do Funcional de Densidade; e a John A. Pople, Universidade Northwestern, Evanston, Illinois, EUA, por sua contribuição ao desenvolvimento de métodos computacionais em química quântica. Fotos de cientistas com atividades importantes na mecânica quântica e no desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade encontram-se na **Figura A2.2**.

### **O que é a Teoria do Funcional da Densidade?**

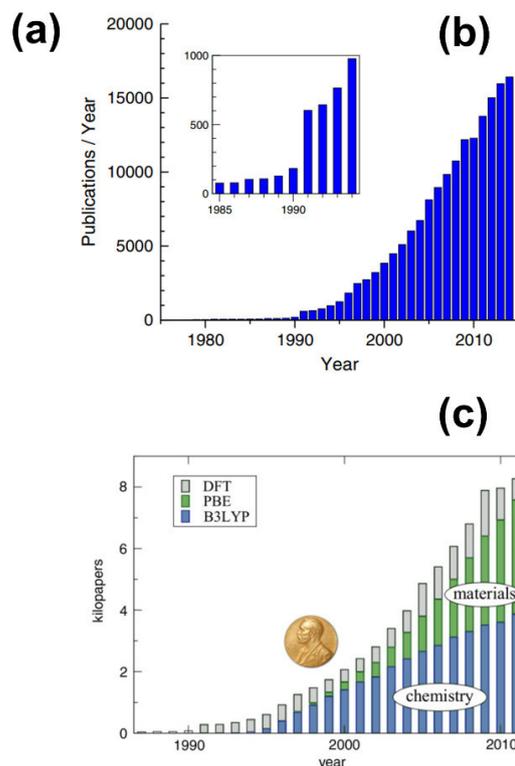
A popularidade da teoria do funcional da densidade (DFT) como um método de estrutura eletrônica sem paralelo (PRIBRAM-JONES; GROSS; BURKE, 2015) vem aumentando no decorrer dos anos, com aplicações de biologia (WONG et al., 2013) a exoplanetas (KNUDSON et al., 2012). Entretanto, a peculiaridade de sua lógica e os diversos modos de sua aplicação prática tem levado a discordâncias em muitas frentes e de muitos partidos. Desenvolvedores da DFT são guiados por muitos diferentes princípios, enquanto os práticos, em busca da sua aplicabilidade em diversos problemas (*i.e.* seus usuários), são questionadores/suspeitos, na DFT, tanto por razões objetivas/diretas (qual o funcional que devo usar entre tantas escolhas?) quanto culturais (com tantas escolhas, por que deveria eu chamar a DFT de teoria de primeiros princípios?).

Nos dias de hoje, um cálculo de DFT pode começar com a compra de um computador, que pode ser tão pequeno quanto um *laptop* (mas com pelo menos 16 GB de memória RAM e um processador i7, para não levar uma eternidade no processamento de dados de casos simples pela DFT) ou uma estação de trabalho com maior capacidade de processamento de dados, e um software de física/química quântica baseado na DFT (SNYDER et al., 2013). Posteriormente, um conjunto de bases é escolhido, que atribui predeterminadas funções para a descrição dos elétrons de cada átomo da molécula ou sólido que está sendo estudada(o). Finalmente, uma aproximação na DFT de algo denominado de energia de troca-correlação é escolhida (a primeira escolha a gente sempre esquece!), e o software começa a funcionar. Para cada tentativa das posições nucleares, o software baseado na DFT calcula uma energia total aproximada (SNYDER et al., 2013). Uma otimização de geometria é realizada,

pelo software, para se encontrar a configuração das posições atômicas de acordo com o mínimo de energia mais factível. Com variações deste tema pode se estudar geometrias moleculares, energias de dissociação, barreiras para reações químicas, frequências vibracionais (espectros Infravermelho e Raman), etc. (DREIZLER; GROSS, 1990; HOHENBERG; KOHN, 1964; JONES, 2015; KOHN; SHAM, 1965b; PATRICK;, BULTINICK.; DE WINTER, HANS; LANGENAEKER, WILFRIED; TOLLENAERE, 2003).

**Figura B.3** – (a) Os dez trabalhos mais citados de físicos no período 1980–2010 de acordo com (“Tulane University - Department of Physics and Engineering Physics - News &”, 2018) ; b) número de publicações a cada ano no período 1975 – 2014 garimpadas na base de dados *Web of Science* em fevereiro 2015 utilizando-se as palavras-chave “*density functional*” ou “DFT” – ver (JONES, 2015); (c) número de artigos (em unidade de mil) obtidos da pesquisa do tópico “DFT” na base de dados *Web of Science* (barras com extremidades cinza) para os dois mais populares funcionais o B3LYP e o PBE.

- Title: DEVELOPMENT OF THE COLLE-SALVETTI CORRELATION-ENERGY FORMULA INTO A FUNCTIONAL OF THE ELECTRON-DENSITY  
 Author(s): LEE CT, YANG WT, PARR RG  
 Source: PHYSICAL REVIEW B Volume: 37 Issue: 2 Pages: 785-789 Published: JAN 15 1988
- Title: DENSITY-FUNCTIONAL THERMOCHEMISTRY 3. THE ROLE OF EXACT EXCHANGE  
 Author(s): BECKE AD  
 Source: JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS Volume: 98 Issue: 7 Pages: 5648-5652 Published: APR 1 1993
- Title: DENSITY-FUNCTIONAL EXCHANGE-ENERGY APPROXIMATION WITH CORRECT ASYMPTOTIC-BEHAVIOR  
 Author(s): BECKE AD  
 Source: PHYSICAL REVIEW A Volume: 38 Issue: 6 Pages: 3098-3100 Published: SEP 15 1988
- Title: Generalized gradient approximation made simple  
 Author(s): Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M  
 Source: PHYSICAL REVIEW LETTERS Volume: 77 Issue: 18 Pages: 3865-3868 Published: OCT 28 1996
- Title: HELICAL MICROTUBULES OF GRAPHITIC CARBON  
 Author(s): IJIMA S  
 Source: NATURE Volume: 354 Issue: 6348 Pages: 56-58 Published: NOV 7 1991
- Title: Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set  
 Author(s): Kresse G, Furthmüller J  
 Source: PHYSICAL REVIEW B Volume: 54 Issue: 16 Pages: 11169-11186 Published: OCT 15 1996
- Title: ACCURATE AND SIMPLE ANALYTIC REPRESENTATION OF THE ELECTRON-GAS CORRELATION-ENERGY  
 Author(s): PERDEW JP, WANG Y  
 Source: PHYSICAL REVIEW B Volume: 45 Issue: 23 Pages: 13244-13249 Published: JUN 15 1992
- Title: SELF-INTERACTION CORRECTION TO DENSITY-FUNCTIONAL APPROXIMATIONS FOR MANY-ELECTRON SYSTEMS  
 Author(s): PERDEW JP, ZUNGER A  
 Source: PHYSICAL REVIEW B Volume: 23 Issue: 10 Pages: 5048-5079 Published: 1981
- Title: DENSITY-FUNCTIONAL APPROXIMATION FOR THE CORRELATION-ENERGY OF THE INHOMOGENEOUS ELECTRON-GAS  
 Author(s): PERDEW JP  
 Source: PHYSICAL REVIEW B Volume: 33 Issue: 12 Pages: 8822-8824 Part: Part 2 Published: JUN 15 1986
- Title: ATOMS, MOLECULES, SOLIDS, AND SURFACES - APPLICATIONS OF THE GENERALIZED GRADIENT APPROXIMATION FOR EXCHANGE AND CORRELATION  
 Author(s): PERDEW JP, CHEVARY JA, VOSKO SH, JACKSON KA, PEDERSON MR, SINGH DJ, FIOUHAIS C  
 Source: PHYSICAL REVIEW B Volume: 46 Issue: 11 Pages: 6671-6687 Published: SEP 15 1992



**Fonte:** Elaborada pelo Prof. V. N. Freire. Adaptado de <http://tulane.edu/sse/pep/newsand-events/upload/most-cited-papers-1981-2010> (“Tulane University - Department of Physics and Engineering Physics - News &”, 2018)) e (JONES, 2015).

Um moderno computador de mesa (*desktop*) pode realizar cálculos DFT para sistemas de cerca de 100 átomos em um dia (claro, se tiver oito núcleos de processamento i7 e uma memória de 128 GB pelo menos). Entretanto, um usuário cuidadoso irá repetir as partes mais importantes dos cálculos com um conjunto de bases (maior e melhor), funcionais diversos, variação de parâmetros de convergência e energia de corte (no caso de ondas planas) para ter a certeza de que os resultados não mudam muito. Claro, quem paga a conta é o orientador/chefe do grupo de pesquisa na instituição onde se desenrola o estudo!

Historicamente, os fundamentos teóricos da DFT devem-se a Hohenberg, Kohn e Sham em 1964-1965, mas os anos de formação foram ~1980 – 2010. Uma análise na base de dados *Web of Science* revela que a DFT foi o mais ativo campo de pesquisa na física durante este período de 30 anos (“Tulane University - Department of Physics and Engineering Physics - News &”, 2018). Dos três primeiros físicos mais citados, o primeiro (Perdew: 65.757 citações) e o terceiro (Becke: 62.581 citações) eram teóricos com atuação na DFT. E mais ainda: entre os dez trabalhos mais citados de físicos no período 1980 – 2010, oito são da DFT. Uma listagem dos mesmos encontra-se na **Figura A2.3(a)** (“Tulane University - Department of Physics and Engineering Physics - News &”, 2018). O número de publicações a cada ano no período 1975 – 2014 (garimpadas na base de dados *Web of Science* em fevereiro 2015 utilizando-se as palavras-chave “*density functional*” ou “DFT”) é mostrado na **Figura B3(b)**, que também tem um *inset* que apresenta uma variação importante do número de publicações na transição 1990–1991 (JONES, 2015). Finalmente, a **Figura A2.3(c)** mostra o número de artigos (em unidade de mil) obtidos da pesquisa do tópico “DFT” na base de dados *Web of Science* (barras com extremidades cinza) (KRYACHKO; LUDENÑA, 2014) para os dois mais populares funcionais: o B3LYP - mais usado em ciências dos materiais (barras verdes), e o PBE – mais usado em química (barras azuis).

Apresentamos na seção **A2.2** uma descrição mais objetiva da DFT, procurando dar uma visão prática dos seus contornos gerais. Ela é baseada fundamentalmente no texto do artigo de Pribram-Jones *et al.* (PRIBRAM-JONES; GROSS; BURKE, 2015). A seguir, mostramos na seção **A2.3** de forma mais detalhada e com base mais apoiada em equações, o formalismo da DFT. Para esta abordagem, sugerimos como referência o artigo de Jones (JONES, 2015) se a escolha for a única, ou os vários

artigos que usamos e são citados durante o desenvolvimento de **A2.3**. Devido ao sucesso da DFT, há uma imensa literatura científica disponível sobre ela, que aumenta em qualidade e quantidade diariamente. Avança-se também em direção à sua utilização em problemas cada vez mais complexos e com maior número de átomos (ou número de elétrons) – ver problemas de bioquímica quântica, por exemplo. De fato, calcular por DFT as propriedades de uma molécula ou cristal ou sistemas moleculares (o sítio de ligação de uma droga em uma proteína, por exemplo, ou mesmo o conjunto de resíduos envolvidos na interação entre duas proteínas) com mais de uma centena de átomos é factível hoje, mesmo com razoável recurso computacional.

### **Num Piscar de Olhos: De Onde Vem a Teoria do Funcional da Densidade?**

Embora a popularidade da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tenha “subido como um foguete” desde que suas aplicações em química, física, ciência dos materiais, etc. tornaram-se úteis e rotineiras, suas raízes se estendem a um passado bem mais distante (PRIBRAM-JONES; GROSS; BURKE, 2015), (JONES, 2015). De fato, o formalismo DFT mostra que o estado fundamental e outras propriedades de um sistema de elétrons em um campo externo pode ser determinado pelo conhecimento da distribuição da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , somente. Fermi e Thomas (FERMI, 1927, 1928; THOMAS, 1927) reconheceram a natureza básica da densidade de elétrons e a aplicaram a átomos, enquanto Dirac (DIRAC, 1930) mostrou como efeitos de troca poderiam ser incorporados neste quadro. Com uma antevisão premonitória e numa observação pouco lembrada, Dirac (DIRAC, 1930) destacou que a “função densidade” – que hoje nós conhecemos como a matriz densidade reduzida de uma partícula – “determina completamente todo o estado do átomo no contexto da aproximação de Hartree-Fock: não é necessário se especificar as funções de onda individuais tridimensionais”.

### **A Velha Teoria do Funcional da Densidade**

Desenvolvida sem referência à equação de Schrödinger (SCHRÖDINGER, 1926), a teoria de Thomas-Fermi (FERMI, 1927, 1928; THOMAS, 1927) pode ser reconhecida como a “primeira” Teoria do Funcional da Densidade. Ela é DFT pura, tendo se baseado no conceito de densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  como ponto de partida. A energia cinética do sistema molecular nela é aproximada como aquela de um gás uniforme de

elétrons, enquanto a repulsão entre os elétrons foi modelada considerando a clássica repulsão eletrostática de Coulomb, novamente dependente da densidade eletrônica como início.

### **Misturando Orbitais**

Slater foi um mestre da estrutura eletrônica, e seu trabalho foi precursor do desenvolvimento da DFT. Em particular, seu método  $X_\alpha$  (SLATER, 1951) foi uma aproximação para as interações entre elétrons em sistemas no estado fundamental e melhorava o método de Hartree-Fock (FOCK, 1930; HARTREE, D. R.; HARTREE, 1935) sendo uma das maneiras mais simples de capturar o princípio de exclusão de Pauli. Uma das maiores inspirações (*insights*) de Slater foi a importância dos buracos, uma maneira de descrever a menor probabilidade de se encontrar elétrons próximos uns dos outros. Estando além de seu tempo, o método  $X_\alpha$  de Slater tinha foco no buraco, satisfazia condições exatas como regras de soma, e considerava o grau de localização existente no sistema de interesse.

### **Um Grande Salto Lógico**

Embora os métodos de Slater fossem um avanço em relação ao método de Hartree-Fock, não foi antes de 1964 que Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965b) formularam seus famosos teoremas, que agora servem como fundamento para a DFT:

(1) As propriedades do estado-fundamental de um sistema eletrônico são completamente determinadas por  $\rho(\mathbf{r})$ .

(2) Há uma correspondência um a um entre o potencial externo e a densidade.

Nós escrevemos isto subdividindo a energia eletrônica em duas partes:

$$E_{\text{elet}}[\text{densidade}] = F[\text{densidade}] + \text{NucAtr}, \quad (\text{A2.1})$$

onde  $E_{elet}$  é a energia total dos elétrons;  $F$  é a soma exata da energia cinética quântica e da energia de repulsão elétron-elétron; e  $NucAtr$  é a atração dos elétrons pelos núcleos na molécula que está sendo estudada. Os parênteses [ ] indicam dependência (muito complexa) em relação à densidade de um elétron  $\rho(\mathbf{r})$ , que dá a probabilidade relativa de se encontrar um elétron em uma pequena porção do espaço em torno de  $\mathbf{r}$ .  $F$  é o mesmo para todos os sistemas eletrônicos e, portanto, é chamado de universal. Para qualquer molécula, um computador simplesmente encontra  $\rho(\mathbf{r})$  que minimiza  $E_{elet}$ . Nós podemos comparar esta estratégia ao princípio variacional na mecânica quântica: em vez de gastar todo o tempo buscando por funções de onda que dependem de  $3N$  coordenadas e mais uma de spin ( $x, y, z$  e um spin), a ideia é buscar a densidade de um elétron, que somente necessita de três coordenadas para ser descrita.

O que é incômodo em relação aos teoremas de Hohenberg-Kohn, entretanto, é que eles nos conta que estas coisas existem sem, contudo, nos dizer como as encontrar. Isto significa que para usar a DFT na realidade temos que nos aproximar da  $F[\text{densidade}]$ . Nós reconhecemos que a velha teoria de Thomas-Fermi faz precisamente isto, com aproximações muito cruas para as duas principais contribuições para  $F$ :

$$F[\text{densidade}] \sim \int d^3r \rho^{5/3}(\mathbf{r}) + RepCoul \quad (\text{TF}), \quad (\text{A2.2})$$

onde não estamos preocupados com constantes, etc. O primeiro termo é uma aproximação para a energia cinética como uma simples integral sobre a densidade. Ela é uma aproximação local, já que a contribuição de cada ponto vem somente da densidade naquele ponto. A outra parte é o termo de auto-repulsão entre os elétrons, que é simplesmente modelado como o termo de repulsão eletrostático clássico, frequente chamado de energia de Hartree dos elétrons ou de energia de Coulomb, mais diretamente. Estas aproximações simples são boas, tipicamente com erros de 10% na energia eletrônica; entretanto, as ligações são uma pequena fração dela, de modo que não são descritas de forma precisa numa teoria tão crua (TELLER, 1962).

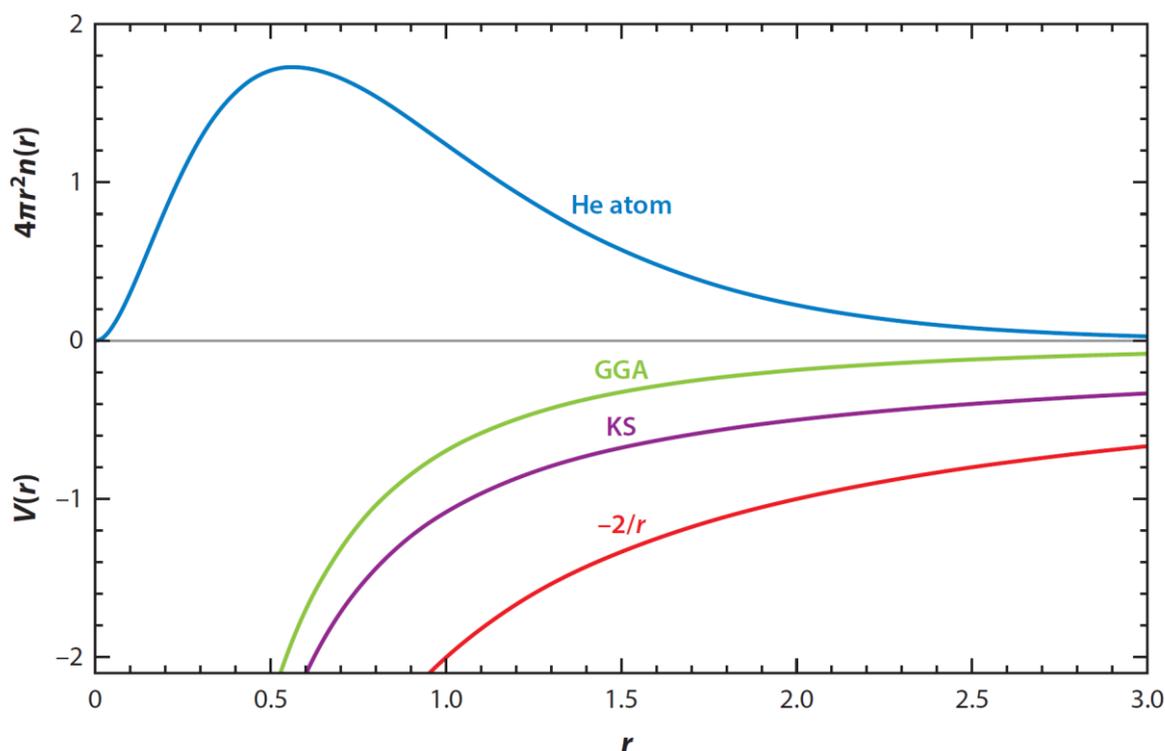
### Um Grande Salto no Cálculo

Kohn e Sham propuseram reescrever o funcional universal para o aproximar de uma pequena parte da energia. Eles mapearam o sistema eletrônico com interações para um sistema falso sem interações com o mesmo  $\rho(\mathbf{r})$ . Isto requer a mudança do potencial externo, de maneira que estes elétrons distantes não-interagentes produzam a mesma densidade do que seus primos interagentes. O funcional universal pode então ser dividido em novas partes. Onde, no sistema interagente, nós tínhamos termos como a energia cinética e a interação elétron-elétron, no sistema de Kohn-Sham temos o funcional

$$F = OrbKE + RepCoul + XC, \quad (A2.3)$$

onde *OrbKE* é a energia cinética dos elétrons falsos KS. *XC* contém todo o resto, que inclui as partes cinética e potencial. Embora ela seja pequena comparada ao total, a cola da natureza (TELLER, 1962) é crítica para se obter a química e a física correta. A parte *X* é (essencialmente) o termo de troca de Fock de um cálculo Hartree-Fock, e *C* é a energia de correlação (*i.e.*, aquela parte que métodos tradicionais como o de agregados acoplados usualmente obtém de forma muito precisa) (TELLER, 1962).

**Figura B.4** – Densidades radiais e potenciais para o átomo de hélio (energias em Hartree, distâncias em Bohr). A linha vermelha é  $-2/r$ , a atração de elétrons reais pelo núcleo. A linha púrpura é o potencial exato de Kohn-Sham. Dois elétrons falsos no orbital 1s deste potencial possuem a mesma densidade no estado fundamental que o hélio real. A linha verde é o potencial da aproximação GGA que, embora imprecisa, fornece uma densidade altamente acurada. Ver Fig. 1 na ref. (PRIBRAM-JONES; GROSS; BURKE, 2015).



**Fonte:** Adaptada da Figura 1 do artigo de Pribram-Jones *et al.* (PRIBRAM-JONES; GROSS; BURKE, 2015)

No processo de minimização desta nova expressão em termo da energia, encontra-se um conjunto de equações orbitais, as celebradas equações de Kohn-Sham (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965b). Elas são quase idênticas às equações de Hartree-Fock, demonstrando que a ideia de Slater poderia se tornar exata (se o funcional exato fosse conhecido). A genialidade do esquema de Kohn-Sham é que, por calcular orbitais as energias cinéticas associadas a eles, somente  $XC$ , que é uma pequena fração da energia total, necessita ser aproximada como um funcional da densidade. O esquema de Kohn-Sham usualmente produz excelentes densidades auto-consistentes, mesmo com aproximações simples como a aproximação da densidade local (LDA), mas os potenciais aproximados para este

sistema não interagente de Kohn-Sham são tipicamente muito diferentes do potencial exato KS (ver **Figura A2.4**).

### Aproximações Populares para Troca-Correlação

Mesmo com o esmagador número de aproximações disponíveis em um *software* DFT, a maior parte dos cálculos se baseia em algumas poucas aproximações populares. A sequência destas aproximações é:

$$XC \sim XC^{unif}(\rho) \quad (\text{LDA})$$

$$XC \sim XC^{GGA}(\rho, |\nabla\rho|) \quad (\text{GGA})$$

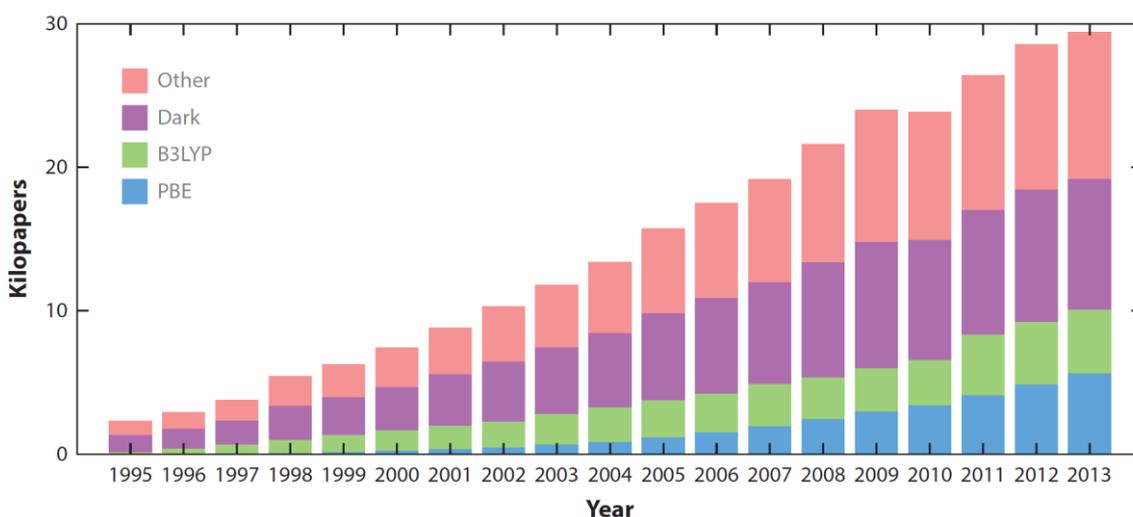
$$\sim \sim a(X - X^{GGA}) + X^{GGA} \quad (\text{híbrido})$$

A primeira aproximação foi o terceiro maior passo na criação da DFT na metade dos anos 60 e foi inventada por Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965b). Ela foi o esteio dos cálculos no estado sólido por uma geração e permanece popular para algumas aplicações específicas ainda hoje. Ela não é mais usada (quase) na química quântica, já que tipicamente ela superestima as ligações por aproximadamente 1 eV por ligação. A LDA (KOHN; SHAM, 1965b) faz a hipótese de que a energia  $XC$  depende somente da densidade eletrônica em cada posição, e esta dependência é a mesma que a do gás uniforme de elétrons.

A adição de um outro nível de complexidade leva às mais precisas aproximações dos gradientes generalizados (GGA) (BECKE, 1988; PERDEW, 1986) que utilizam informação sobre a densidade e seu gradiente em cada ponto. Aproximações híbridas misturam uma fração ( $a$ ) do termo exato de troca com a GGA (BECKE, 1993) Estas manobras além da GGA usualmente melhoram a precisão de certas propriedades com um aceitável crescimento do custo computacional (PERDEW, 2001). Meta-GGAs tentam usar a dependência em relação à energia cinética de Kohn-Sham para evitar o cálculo do termo de troca de Fock pelos híbridos (PERDEW; KURTH, 2003; TAO et al., 2003) os quais podem ser bem dispendiosos em termos de tempo de processamento computacional.

A **Figura A2.5** mostra os dois funcionais mais populares, o PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), (LEE; YANG; PARR, 1988) e o B3LYP (LEE; YANG; PARR, 1988), (BECKE, 1993) os quais determinam um grande número de citações sobre a DFT a cada ano (em torno de dois terços), apesar de que atualmente eles são citados somente cerca de metade das vezes em que são utilizados. PBE é um GGA, enquanto B3LYP é híbrido (BECKE, 1993). Como um método ligado a Hartree-Fock, a velha terra em que os químicos quânticos gostam de pisar, e com precisão tipicamente mais elevada do que PBE, o B3LYP é a mais frequente escolha dos químicos. Os erros mais sistemáticos do PBE, seu racionalismo matemático, e a falta de uma troca exata mais cara, torna o PBE mais popular na física do estado sólido e na ciência dos materiais. Na realidade, eles são usados em ambos os campos e em muitos outros também.

**Figura B.5** – O número de citações sobre a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) explodiu (assim como também as dos métodos *ab initio*). PBE representa o número de citações da ref.(PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), e B3LYP representa o número de citações da ref. (BECKE, 1993) O violeta indica artigos que utilizam ambas as aproximações sem citar os artigos originais, e Other representa as citações de todos os outros artigos sobre DFT. Todos os números são estimativas.



Fonte: Adaptada da Figura 1 do artigo de Pribram-Jones *et al.* [11].

## Guerras Culturais

A LDA foi definida por Kohn e Sham em 1965; não há nenhuma controvérsia sobre como ela foi projetada. Entretanto, a adição de mais complexidade à aproximações funcionais implicam em escolhas sobre como dar o próximo passo. Os desenvolvedores de funcionais empíricos ajustam suas aproximações a conjuntos

altamente precisos de dados de referências de átomos e moléculas. Os desenvolvedores não empíricos usam condições matemáticas exatas sobre o funcional e levam em conta sistemas de referências para testes, como o gás de elétrons uniforme e aquele cuja densidade varia suavemente. O PBE GGA é a mais popular aproximação não empírica, enquanto a mais popular aproximação empírica é o híbrido B3LYP. As modernas conferências sobre a DFT usualmente incluem debates sobre a moralidade deste tipo de empirismo.

Ambas as filosofias têm logrado incrível sucesso, como se demonstra pelo grande número de seus seguidores entre os desenvolvedores e usuários, mas cada sucesso é acompanhado por falhas. Não há uma única aproximação que funcione bem o suficiente para toda propriedade de todo material que se possa ter interesse. Muitos usuários estão de maneira honesta e pragmática no meio das duas facções, buscando o que há de melhor da realização e inspiração de ambas. Frequentemente, os empiristas e os não empiristas encontram-se eles próprios com produtos finais similares, o que é uma boa indicação de que algo valioso foi criado com a força de ambos.

Em síntese, temos atualmente as seguintes guerras de cultura no desenvolvimento/criação de novos funcionais na DFT:

- i. Um funcional intuitivo e inspirado não necessita esperar por uma derivação oficial. Um parâmetro pode ser extraído por um ajuste e obtido posteriormente;
- ii. Um funcional ajustado irá usualmente ser mais preciso do que sua versão derivada para os casos com os quais ele foi ajustado. A magnitude dos erros irá ser menor, mas menos sistemática.
- iii. O funcional ajustado irá perder as propriedades universais de um funcional obtido por derivação.

iv. Querer adicionar a próxima correção ao LDA começando com a constante errada irá tornar a vida mais difícil.

## O que está na Fronteira?

### **Gaps Precisos**

Cálculos do *gap* de energia precisos e erros de auto-interação são dificuldades notórias na DFT (FIOLHAIS; NOGUEIRA; MARQUES, 2003). Erros de auto-interação decorrem da interação espúria de um elétron com ele mesmo no termo de repulsão de Coulomb. Métodos dependentes dos orbitais frequentemente solucionam a maior parte deste problema, mas eles são exigentes computacionalmente. O denominado problema do *gap* de energia na DFT decorre do tratamento do *gap* de Kohn-Sham entre o mais elevado orbital molecular ocupado (HOMO) e o mais baixo orbital molecular desocupado (LUMO) como o *gap* de energia fundamental, mas a diferença entre o *gap* HOMO-LUMO e aquele em um sistema Kohn-Sham não é a mesma que aquela entre o potencial de ionização e a afinidade eletrônica (FIOLHAIS; NOGUEIRA; MARQUES, 2003). Métodos *ad hoc* são frequentemente usados para corrigir os *gaps* de energia calculados pela DFT, mas estes métodos requerem cálculos adicionais laboriosos (em geral), conhecimento empírico para o sistema de interesse em particular, ou ajustamento empírico. Entretanto, tem sido demonstrado recentemente que algumas classes de erros de auto-interação se configuram assim devido aos potenciais limitados que levam a densidades também limitadas (KIM; SIM; BURKE, 2013, 2014). Estes erros são evitados pelo uso de densidades mais precisas.

### **Híbridos Separados por Intervalos**

Híbridos separados por intervalos (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003) melhoram os *gaps* de energia fundamentais calculados pela DFT como *gaps* HOMO-LUMO (KRONIK et al., 2012). Híbridos separados (*i.e.* com blindagem por intervalos) podem levar à renormalização do *gap* de energia quando se passa de moléculas na fase gasosa para cristais moleculares (REFAELY-ABRAMSON et al., 2013). O esquema básico de híbridos separados por intervalos divide a problemática interação de Coulomb em partes de ação longa e curta. A versão com blindagem salienta condições exatas para determinar onde a separação ocorre, e incorpora a

constante dielétrica como parâmetro adaptativo. Esta técnica leva em conta uma blindagem crescente que ocorre quando as moléculas formam sólidos, resultando em *gaps* reduzidos críticos para os cálculos no caso de aplicações em eletrônica molecular.

### **Interações Fracas**

Outra falha clássica na DFT é o seu pobre tratamento de interações fracas (GROSS; DOBSON; PETERSILKA, [s.d.]; JONES; GUNNARSSON, 1989). Dipolos induzidos e as resultantes interações de dispersão não são bem descritas pelas mais populares aproximações da DFT. Isto impede a modelagem precisa de uma vasta gama de sistemas biológicos, assim como também uma larga gama de outros fenômenos, como a adsorção em superfícies e o empacotamento de cristais moleculares. A GGA e os híbridos são incapazes de descrever bem as correlações de longo alcance entre as flutuações induzidas na densidade eletrônica. A aproximação não empírica baseada no trabalho de Langreth, Lundqvist e colaboradores (DION et al., 2004; KANNEMANN; BECKE, 2010; LEE et al., 2011; SOLER et al., 2002) e o funcional empírico DFT-D de Grimme (GRIMME, 2006), (JUREČKA et al., 2006) têm dominado os avanços nesta área, junto com o mais recente e menos empírico funcional de Tkatchenko e Scheffler (TKATCHENKO; SCHEFFLER, 2009).

### **Formalismo Moderno da Teoria do Funcional da Densidade**

#### ***Teoremas de Hohenberg-Kohn***

Os teoremas nos quais a DFT está baseada estabelecem que todas as propriedades de um sistema de muitos corpos podem ser escritas como funcionais da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  (HOHENBERG; KOHN, 1964). Assim, a densidade passa a desempenhar o papel de variável fundamental.

**Teorema 1:** O potencial externo  $U(\mathbf{r})$  é, a menos de uma constante, um funcional único de  $\rho(\mathbf{r})$ .

**Corolário 1.** A determinação de  $U(\mathbf{r})$  determina o hamiltoniano  $\hat{H}$  e todas as propriedades do sistema.

**Demonstração:** Para um sistema de  $N$  elétrons, o operador hamiltoniano é

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \quad (\text{A2.4})$$

onde:

$\hat{T}$  → Representa a energia cinética de todos os elétrons;

$\hat{U}$  → Representa a energia de interação elétron-elétron;

$\hat{V}$  → Representa o potencial externo.

O potencial externo normalmente é devido às interações coulombianas com os núcleos:

$$\hat{V} = -\sum_i^N \sum_l^M \frac{Z_l}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i). \quad (\text{A2.5})$$

A função de onda  $\psi_0$  para o estado fundamental tem energia correspondente a  $\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle$ . Tomando a Eq. (A2.4) podemos explicitar o potencial externo de forma que seu valor esperado fique em função da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ ,

$$\langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (\text{A2.6})$$

Para provar o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, vamos admitir que existam dois potenciais externos,  $V_1$  e  $V_2$  tais que  $V_1 - V_2 \neq \text{constante}$  mas que

conduzem à mesma densidade eletrônica no estado fundamental. Os dois potenciais externos determinam hamiltonianos distintos,  $H_1$  e  $H_2$ , com diferentes estados fundamentais  $|\psi_0^1\rangle$  e  $|\psi_0^2\rangle$  (uma vez que a diferença entre os potenciais externos não é constante) que supostamente levam à mesma densidade de elétrons para o estado de menor energia,  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Como  $|\psi_0^2\rangle$  não é o estado fundamental de  $H_1$ , temos que:

$$E_1 = \langle \psi_0^1 | \hat{H}_1 | \psi_0^1 \rangle < \langle \psi_0^2 | \hat{H}_1 | \psi_0^2 \rangle \quad (\text{A2.7})$$

Exclui-se aqui a possibilidade de degenerescência. O último termo da equação (A2.7) pode ser escrito como:

$$\langle \psi_0^2 | \hat{H}_1 | \psi_0^2 \rangle = \langle \psi_0^2 | \hat{H}_2 | \psi_0^2 \rangle + \langle \psi_0^2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \psi_0^2 \rangle = E_2 + \int \rho(\mathbf{r})(V_1(\mathbf{r}) - V_2(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (\text{B.8})$$

de modo que:

$$E_1 < E_2 + \int \rho(\mathbf{r})(V_1(\mathbf{r}) - V_2(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (\text{A2.9})$$

Por outro lado, tratando  $E_2$  exatamente da mesma forma, temos:

$$E_2 < E_1 + \int \rho(\mathbf{r})(V_2(\mathbf{r}) - V_1(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (\text{A2.10})$$

Adicionando as equações (A2.9) e (A2.10), chegamos a uma contradição:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2. \quad (\text{A2.11})$$

Isto prova que não podem existir dois potenciais externos diferindo por mais que uma constante produzindo a mesma densidade de elétrons do estado fundamental. A densidade eletrônica possui uma correspondência de um para um com o potencial externo.

**Teorema 2:** Pode-se definir um funcional universal da energia  $E[\rho]$  em termos da densidade  $\rho(\mathbf{r})$  para qualquer potencial externo  $V(\mathbf{r})$ . No caso de um potencial externo particular, a energia exata do estado fundamental do sistema é o mínimo global desse funcional, e a densidade que minimiza o funcional é a densidade exata do estado fundamental,  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

**Corolário 2.** O funcional  $E[\rho]$  basta, sozinho, para determinar a energia e a densidade exatas do estado fundamental. Estados excitados devem ser encontrados por outros meios.

**Demonstração:** Consideremos as densidades eletrônicas  $\rho(\mathbf{r})$  que são densidades de mais baixa energia do hamiltoniano eletrônico para algum potencial externo  $V(\mathbf{r})$  (densidades  $V$ -representáveis). Elas definem um espaço de densidades possíveis dentro do qual podem ser construídos funcionais da densidade. Como todas as propriedades são determinadas de modo único a partir de  $\rho(\mathbf{r})$ , então cada propriedade pode ser vista como um funcional da densidade, incluindo o funcional da energia total:

$$E_{HK}[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} . \quad (\text{A2.12})$$

Definindo

$$F_{HK}[\rho] \equiv T[\rho] + U[\rho], \quad (\text{A2.13})$$

temos  $E_{HK}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$ . O funcional  $F_{HK}[\rho]$  deve ser universal por construção, já que a energia cinética e a energia de interação das partículas dependem apenas da densidade eletrônica.

Consideremos agora um sistema com densidade eletrônica no estado fundamental igual a  $\rho_1$ . De acordo com o que se acabou de ver, o funcional de Hohenberg-Kohn é igual ao valor esperado do hamiltoniano para o estado fundamental único  $|\Psi_1\rangle$ :

$$E_1 = E_{HK}[\rho_1] = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle. \quad (\text{A2.14})$$

Considerando em seguida uma densidade diferente,  $\rho_2$ , que corresponde necessariamente a um outro estado  $|\Psi_2\rangle$ , a energia  $E_2$  desse novo estado é maior que  $E_1$ :

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle = E_2. \quad (\text{A2.15})$$

Logo, a energia obtida usando o funcional de Hohenberg-Kohn para a densidade correta do estado fundamental é de fato mais baixa que o valor para qualquer outra densidade. Portanto, se o funcional  $F_{HK}[\rho]$  for conhecido, a minimização da energia total do sistema com respeito a variações na densidade eletrônica permitirá encontrar a densidade e a energia exatas do estado fundamental, estabelecendo o Corolário II.

### **A Formulação de Kohn-Sham**

O funcional universal  $F_{HK}[\rho]$  pode ser escrito como:

$$F_{HK}[\rho] = \langle \psi_0[\rho] | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0[\rho] \rangle, \quad (\text{A2.16})$$

onde  $|\psi_0[\rho]\rangle$  é o estado fundamental (não degenerado) associado à densidade eletrônica  $\rho$ .

Analisemos o funcional universal  $F_{HK}[\rho]$  da seguinte forma:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + (U[\rho] - J[\rho]), \quad (\text{A2.17})$$

onde os termos acima são:

$T[\rho]$  → Energia cinética eletrônica;

$J[\rho]$  → Energia da interação coulombiana clássica (repulsiva) dos elétrons entre si;

$U[\rho] - J[\rho]$  → Energia de interação elétron-elétron menos a energia de interação coulombiana clássica.

Desses termos, somente  $J[\rho]$  é conhecido:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (\text{A2.18})$$

O modelo desenvolvido por Kohn e Sham em 1965 para estimar a contribuição dos termos desconhecidos na Eq. (A2.17) parte da ideia de usar um sistema fictício no qual os elétrons não interagem entre si. A função de onda para tal sistema difere da função de onda real (CLARK et al., 2005), (SEGALL et al., 2002), (PAYNE et al., 1992), (KORRINGA, 1947; PHILLIPS; KLEINMAN, 1959). Entretanto, escolhendo um potencial adequado, ela deve produzir a mesma densidade eletrônica do estado fundamental do sistema de elétrons interagentes que se deseja investigar.

O hamiltoniano desse sistema é chamado de hamiltoniano de Kohn-Sham, e é dado por:

$$\hat{H}^{KS} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V^{KS}(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{KS}, \quad (\text{A2.19})$$

onde  $V^{KS}$  refere-se a um potencial efetivo (potencial de Kohn-Sham) percebido pelos elétrons do sistema fictício. A função de onda total é um determinante de Slater:

$$\Psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1^{KS}(\mathbf{x}_1) & \chi_2^{KS}(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_1^{KS}(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N^{KS}(\mathbf{x}_1) & \chi_N^{KS}(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N^{KS}(\mathbf{x}_N) \end{bmatrix}, \quad (\text{A2.20})$$

onde os  $\chi_i^{KS}$  são os orbitais de Kohn-Sham. As coordenadas  $\mathbf{x}_i$  incluem as coordenadas espaciais  $\mathbf{r}_i$  e de *spin*  $s_i$ . As partes espaciais,  $\psi_i^{KS}$ , de cada orbital são autofunções do hamiltoniano unieletrônico:

$$\hat{h}^{KS} \psi_i^{KS} = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_i^{KS} = \varepsilon_i \psi_i^{KS}. \quad (\text{A2.21})$$

Na ausência de interações entre elétrons, a energia cinética e a densidade eletrônica podem ser calculadas explicitamente como:

$$T^{KS}[\rho^{KS}] = \sum_i^N \left\langle \psi_i^{KS}[\rho^{KS}] \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \psi_i^{KS}[\rho^{KS}] \right\rangle, \quad (\text{A2.22})$$

$$\rho^{KS} = \sum_i^N |\psi_i^{KS}|^2. \quad (\text{A2.23})$$

A conexão do sistema auxiliar acima, com o real, está na escolha do potencial efetivo,  $v^{KS}$ , tal que a densidade  $\rho^{KS}$  seja igual a densidade do estado fundamental do sistema de elétrons interagentes,  $\rho_0$ . Kohn e Sham perceberam que não conseguiriam resolver o hamiltoniano para elétrons interagentes de maneira exata. No entanto, era possível reescrever o funcional universal de Hohenberg-Kohn,  $F_{HK}[\rho]$ , da seguinte forma:

$$F_{HK}[\rho^{KS}] = J[\rho^{KS}] + T^{KS}[\rho^{KS}] + E_{XC}[\rho^{KS}]. \quad (\text{A2.24})$$

Com o funcional de troca e correlação  $E_{XC}$  dado por:

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T^{KS}[\rho]) + (U[\rho] - J[\rho]) = T_R[\rho] + (U[\rho] - J[\rho]). \quad (\text{A2.25})$$

O termo acima é composto pela parte residual da energia cinética,  $T_R$ , e contribuições eletrostáticas não clássicas. A expressão para a energia total (incluindo o potencial nuclear externo  $V$ ) é:

$$E[\rho^{KS}] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho^{KS}(\mathbf{r})\rho^{KS}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T^{KS}[\rho^{KS}] + E_{XC}[\rho^{KS}] + \int \rho^{KS}(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A2.26})$$

Para minimizarmos o funcional de energia, a densidade  $\rho^{KS}$  deve satisfazer o princípio estacionário  $\delta E[\rho^{KS}] = 0$ , sujeita a condições de vínculo  $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N = 0$ , ou seja,

$$\delta \left\{ \begin{aligned} &\frac{1}{2} \iint \frac{\rho^{KS}(\mathbf{r})\rho^{KS}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T^{KS}[\rho^{KS}] + E_{XC}[\rho^{KS}] \\ &+ \int \rho^{KS}(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu[\int \rho^{KS}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N] \end{aligned} \right\} = 0. \quad (\text{A2.27})$$

que leva a:

$$\int \delta\psi_i^{*KS} \left\{ \frac{\delta T^{KS}[\rho^{KS}]}{\delta\psi_i^{*KS}} + \left( \frac{\delta E_{XC}[\rho^{KS}]}{\delta\rho^{KS}} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho^{KS}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V(\mathbf{r}) - \epsilon_i \right) \frac{\delta\rho^{KS}}{\delta\psi_i^{*KS}} \right\} d\mathbf{r} = 0. \quad (\text{A2.28})$$

Mas:

$$\frac{\delta T^{KS}[\rho^{KS}]}{\delta\psi_i^{*KS}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^{KS}; \quad \frac{\delta\rho^{KS}}{\delta\psi_i^{*KS}} = \psi_i^{KS} \quad (\text{A2.29})$$

Definindo o potencial de troca e correlação  $V_{XC}(\rho) = \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta\rho}$ , temos:

$$\int \delta\psi_i^{*KS} \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^{KS} + \left( V_{XC}[\rho^{KS}] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho^{KS}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V(\mathbf{r}) - \epsilon_i \right) \psi_i^{KS} \right\} d\mathbf{r} = 0. \quad (\text{A2.30})$$

De onde obtemos as equações para os orbitais de Kohn-Sham:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{KS} \right) \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i^{KS}(\mathbf{r}), \quad (\text{A2.31})$$

onde:

$$V^{KS} = V_{XC} + V_H + V, \quad (\text{A2.32})$$

e  $V_H(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho^{KS}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$  é o potencial de Hartree.

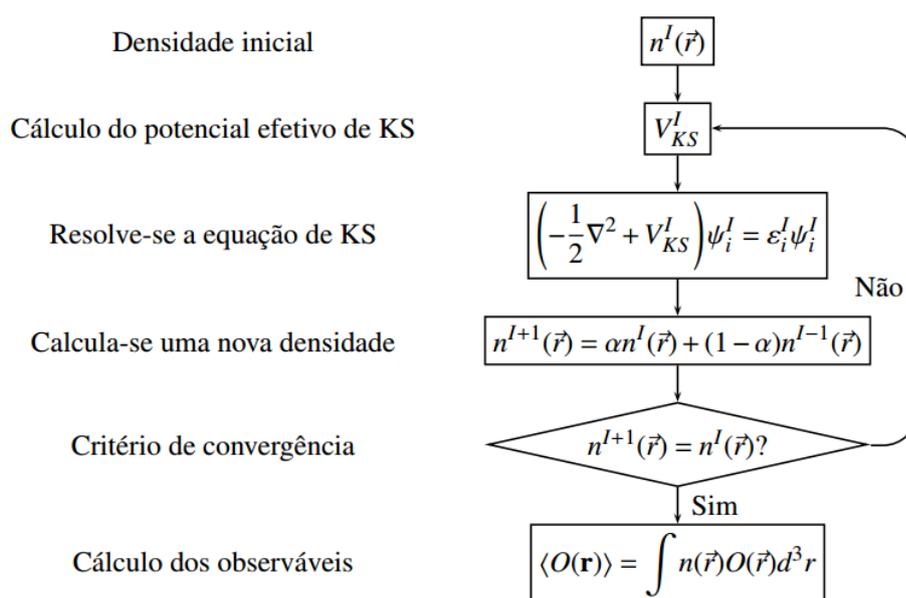
As equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas de modo autoconsistente de acordo com o esquema da **Figura A2.6**.

## Funcionais de Troca e Correlação

### Aproximação da Densidade Local

No mesmo artigo em que apresentaram seus resultados, Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965b), (KOHN; SHAM, 1965a), também mencionaram o fato de que os elétrons em um sólido podem ser considerados em muitas situações como um gás aproximadamente homogêneo. No limite de um gás de elétrons homogêneo, sabe-se que os efeitos de troca e correlação são locais. Portanto, Kohn e Sham propuseram uma aproximação de densidade local (*Local Density Approximation* – LDA) para o funcional de troca e correlação ( $E_{XC}$ ), em que a forma da energia de  $E_{XC}$  em um sólido é obtida pela da densidade de energia.

**Figura B6** – Ciclos de auto consistência dos cálculos de DFT.



**Fonte:** Retirada da ref. (ALENCAR, A. BORGES, 2016)

$\varepsilon_{XC}$  de um gás de elétrons homogêneo avaliada usando-se o valor da densidade eletrônica local:

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] d^3 \mathbf{r}. \quad (\text{A2.33})$$

Dito isto, o potencial de troca e correlação pode ser escrito como

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (\text{A2.34})$$

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + \delta \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}. \quad (\text{A2.35})$$

Separemos, agora, o termo de troca e correlação,  $E_{XC}$ , em duas partes, um termo de troca,  $E_X$ , e outro de correlação,  $E_C$  de modo que podemos escrevê-lo na forma

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = E_X[\rho(\mathbf{r})] + E_C[\rho(\mathbf{r})]. \quad (\text{A2.36})$$

Logo, podemos reescrever a Eq. (A2.33), como

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \{ \varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_C[\rho(\mathbf{r})] \} d^3\mathbf{r} \quad (\text{A2.37})$$

O potencial de troca e correlação,  $V_{XC}$ , pode ser calculado exatamente para a parte de troca e numericamente para a parte de correlação (usando métodos de Monte Carlo). Embora devesse funcionar bem apenas no limite de um material metálico, a aproximação LDA também é relativamente bem-sucedida para casos não tão homogêneos.

### **Aproximação do Gradiente Generalizado**

O sucesso da aproximação LDA levou ao desenvolvimento de aproximações do funcional de troca e correlação que tentam levar em conta a variação da densidade eletrônica, as chamadas aproximações de gradiente generalizado

(*Generalized Gradient Approximation* – GGA) (PAYNE et al., 1992), (LANGRETH; PERDEW, 1980), que melhoram os resultados da aproximação LDA em muitos problemas envolvendo moléculas (o que é interessante para os químicos). A parametrização de um funcional GGA é bem mais complicada que a de um funcional LDA, envolvendo termos de gradiente da densidade eletrônica. Para um sistema de camada aberta, ou seja, com elétrons não emparelhados, podemos escrever o funcional de energia de troca e correlação GGA como:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta] d\mathbf{r} \quad (\text{A2.38})$$

Da mesma forma como é feito na aproximação LDA, na metodologia GGA o funcional  $E_{XC}^{GGA}$  é separado em duas partes uma contendo o termo de troca  $E_X^{GGA}$  e outra contendo o termo de correlação  $E_C^{GGA}$ ,

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}. \quad (\text{A2.39})$$

Alguns funcionais de troca e correlação baseados na metodologia GGA foram desenvolvidos usando considerações teóricas sobre o comportamento esperado dos funcionais  $E_X^{GGA}$  e  $E_C^{GGA}$  em várias situações e dados empíricos (FILIPPI; UMRIGAR; TAUT, 1994). Um exemplo de funcional GGA muito usado é o funcional de Perdew e Wang, publicado em 1986, designado pela sigla PW86 e que prevê bem certas propriedades moleculares. A combinação guiada por experimento de funcionais LDA e GGA com a energia de troca calculada exatamente produz os chamados funcionais híbridos. São muito usados, especialmente em química. Alguns exemplos de funcionais híbridos são os funcionais B3LYP, B3PW91 e o B1B96 (CEPERLEY; ALDER, 1980), (BONHOMME et al., 2012).

As formas mais utilizadas para a energia de troca em funcionais GGA são as de Becke (B88), Perdew e Wang (PW91) e Perdew-Burke-Enzerhof (PBE). Por outro lado, a energia de correlação é mais difícil de expressar matematicamente, sendo sua contribuição para a energia tipicamente muito menor que a da energia de

troca. Perdew e Wang e Perdew-Burke-Enzerhof desenvolveram expressões para a energia de correlação que são bastantes usadas, e os químicos adotam com frequência o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP) (PERDEW; ZUNGER, 1981), (HAMANN; SCHLÜTER; CHIANG, 1979b), (CHAN; CEDER, 2010), (ROUSSEAU; BAUMAN; PORTO, 1981; ZHENG et al., 2011).

Enfim, para muitas propriedades, por exemplo, geometrias e energias do estado fundamental de moléculas, o formalismo GGA pode fornecer melhores resultados do que o formalismo LDA. Funcionais corrigidos pelo gradiente e funcionais híbridos fornecem boas geometrias de equilíbrio, frequências vibracionais e momentos de dipolos apesar de muitos dos funcionais  $E_{xc}$  apresentarem falhas em descrever ligações de van der Waals.

### ***Inclusão de interações de van der Waals***

Dentro da teoria do funcional da densidade, funcionais locais e semilocais como o LDA e GGA não são capazes de descrever forças dispersivas como as interações de van der Waals (vdW) (KRISTYÁN; PULAY, 1994). Embora as interações de vdW já possam ser incorporadas *ad hoc* a esses funcionais, há ainda muitas dificuldades a superar [35]-[38]. O que motiva sua inclusão nas simulações DFT é o papel essencial que desempenham na dinâmica e estabilização molecular de sistemas tão diversos como o ADN, ARN, polímeros, longas cadeias carbônicas (ROTH; NEAL; LENHOFF, 1996; TRONCOSO; ACOSTA, 2015), moléculas adsorvidas (GANESH et al., 2014; HANKE et al., 2012; TERESHCHUK; DA SILVA, 2012; ZAREMBA; KOHN, 1976) e agregados orientados de nanopartículas (DALMASCHIO et al., 2013; GOBRE; TKATCHENKO, 2013; MOSZYNSKI, [s.d.]; YASUI; KATO, 2015).

As principais contribuições para as interações de vdW são de origem eletrostática: (i) forças dipolo-dipolo permanentes ou de Keesom; (ii) forças dipolo induzido-dipolo permanente de Debye; (iii) e forças dipolo induzido-dipolo induzido de London (KRISTYÁN; PULAY, 1994), (MOSZYNSKI, [s.d.]). Do ponto de vista da densidade eletrônica, elas se originam do movimento correlacionado dos elétrons do sistema. É conveniente, portanto, acrescentar à energia total de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965b), (KOHN; ROSTOKER, 1954) um funcional extra de dispersão ( $E_{vdW}$ ), de acordo com:

$$E_T = E_{DFT} + E_{vdW} \quad (\text{A2.40})$$

Quando se incluem apenas as forças de London:

$$E_{vdW} = -\frac{1}{2} \sum_{a,b} f_{damp}(R_{ab}, a, b) \frac{C_{ab}}{R_{ab}^6} \quad (\text{A2.41})$$

Os parâmetros  $C_{ab}$  e  $R_{ab}$ , associados a pares de átomos  $a$  e  $b$ , são, respectivamente, o coeficiente de dispersão decorrente de efeitos de polarização e a sua distância. Já o termo  $f_{damp}$  é uma função de amortecimento que tende a 1 se  $R_{ab} \rightarrow \infty$ , mas que anula se  $R_{ab} \rightarrow 0$  de modo a prevenir a divergência do termo  $1/R_{ab}^6$ , fazendo  $E_{vdW}$  ir para zero ou algum outro valor constante.

Existe uma variedade de soluções semiempíricas para o amortecimento da dispersão no formalismo da DFT. Os esquemas mais conhecidos foram apresentados por Grimme (GRIMME, 2006), Jurecka *et al.* (JUREČKA *et al.*, 2006), Ortmann, Bechstedt e Schmidt (ORTMANN, F.; BECHSTEDT, F.; SCHMIDT, W. G., 2006) e, mais recentemente, por Tkatchenko e Scheffler (TKATCHENKO; SCHEFFLER, 2009), com bons resultados na determinação de estruturas e polimorfos de cristais moleculares (DAY *et al.*, 2009). O método de Grimme é o mais usual para a parametrização empírica do termo  $C_{ab}$ . Nas suas implementações mais antigas, conhecidas por DFT-D (GRIMME, 2004) e DFT-D2 (GRIMME, 2006), a correção vdW leva em conta apenas interações entre dois átomos, enquanto a implementação mais recente, conhecida como DFT-D3 (BLEIZIFFER; KRUG; GÖRLING, 2015), considera interações de três átomos. Apesar de seu caráter fortemente empírico, o método proposto por Grimme forneceu valiosas contribuições no estudo das forças de vdW no escopo da DFT.

A energia total dada pela Eq. (A2.41) é computacionalmente simples de implementar. A maior dificuldade é garantir sua transferibilidade entre os mais

diversos sistemas. Detalhes como a variação substancial nas propriedades entre os "átomos" efetivos da mesma espécie na molécula, por exemplo, ou a influência dos estados de hibridação na polarizabilidade efetiva, precisam ser ignorados, o que pode ser particularmente ruim para estudos de adsorção na superfície de um metal, na qual a redução da constante dielétrica efetiva devida ao *screening* de carga deve ser refletida nos coeficientes de dispersão para átomos em camadas mais profundas do substrato.

O estado da arte nos métodos de correção dispersiva semiempíricos é o esquema proposto por Tkatchenko e Scheffler (TS) (TKATCHENKO; SCHEFFLER, 2009), que tenta se livrar da parametrização empírica determinando os coeficientes  $C_{ab}$  e os raios de vdW dos átomos a partir da densidade eletrônica ( $\rho$ ). A função  $\rho(\mathbf{r})$  é utilizada, portanto, para calcular diretamente os coeficientes de dispersão. Embora o esquema TS use a mesma função de amortecimento que o esquema de Grimme (GRIMME, 2006), ele segue Jurecka *et al.* (JUREČKA *et al.*, 2006), e apresenta uma qualidade superior ao método de Grimme. A correção TS explora a relação entre polarizabilidade ( $\alpha_a(i\omega)$ ) e volume, explicando em parte a variação relativa nos coeficientes de dispersão de átomos com ligações químicas diversas a partir da integral de Casimir-Polder:

$$C_{ab} = -\frac{3}{\pi} \int_0^{\infty} \alpha_a(i\omega)\alpha_b(i\omega)d\omega \quad (\text{A2.42})$$

A Eq. (A2.42) serviu de base para que Tkatchenko-Scheffler propusessem três métodos em sucessão. O primeiro é o método Tkatchenko-Scheffler (TS) original (TKATCHENKO; SCHEFFLER, 2009), o segundo foi chamado de TS-SCS (KOIDE, 1976) e o terceiro método foi chamado de MBD, e baseia-se no cálculo da energia de dispersão a partir do Teorema de Dissipação-Flutuação por Conexão Adiabática (*Adiabatic Connection Fluctuation Dissipation Theorem-ACFDT*) (BLEIZIFFER; KRUG; GÖRLING, 2015), (MCLACHLAN; BALL, 1964; NIMALAKIRTHI; HUNT, 1993). Nos dois primeiros métodos, TS e TS-SCS, a energia de dispersão é calculada a partir dos parâmetros  $C_{ab}$ , enquanto no terceiro a contribuição da dispersão eletrônica é isolada do termo de troca exato considerando efeitos relativos às flutuações na densidade de carga e de dispersão causados por

interações de curto/longo alcance envolvendo muitos corpos (many-body dispersion-MBD) (KOIDE, 1976).

### **Simulações Computacionais**

O uso de simulações computacionais quânticas tem se tornado cada vez mais difundido para o tratamento de sistemas de muitos corpos. O estudo computacional de sistemas atômicos, moleculares ou sólidos baseia-se na construção de um hamiltoniano e na solução de equações do tipo Schrödinger. Nesta seção é feito um breve resumo de cálculos em sistemas periódicos, tema desta tese, como também o código computacional usado durante o desenvolvimento do trabalho.

### **Bases e pseudopotenciais**

Basicamente existem três abordagens para a expansão das funções de onda em aproximações de partícula independente: o uso de ondas planas, orbitais atômicos localizados e o método de esfera atômica.

Ondas planas são autofunções da equação de Schrödinger com potencial constante, de forma que elas tornam-se uma escolha natural para a descrição de bandas na aproximação do elétron quase livre. Pseudopotenciais podem ser usados para representar os elétrons mais internos (elétrons de caroço), reduzindo o tamanho da base necessário para alcançar boa convergência. Já uma base de orbitais atômicos localizados, captura de imediato as características atômicas em sólidos e moléculas (KORRINGA, 1947), (ANTONČÍK, 1954, 1959, 1960; BLÖCHL, 1990; PHILLIPS, 1958).

O terceiro método, da esfera atômica, divide o problema da estrutura eletrônica em duas regiões: a vizinhança de cada núcleo, onde as funções de onda variam mais abruptamente, e o espaço entre os átomos, com variação suave. As funções de onda podem ser amplificadas perto de cada núcleo resolvendo-se a equação de Schrödinger na esfera e assegurando a continuidade com a função de onda na região externa (KORRINGA, 1947), (KOHN; ROSTOKER, 1954).

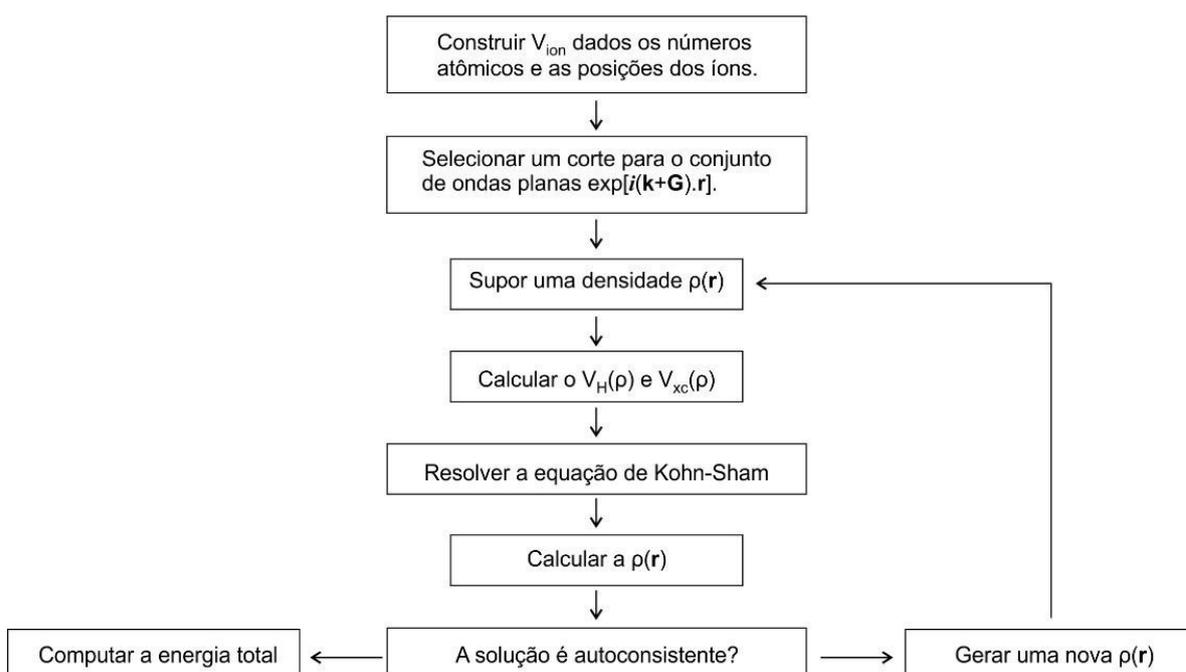
Todas essas abordagens e mesmo a geração de pseudopotenciais envolvem a determinação de um campo autoconsistente (*self-consistent field* - SCF) dentro do contexto da metodologia de Kohn-Sham. Payne *et al.* apontam os passos (**Figura B7**)

da realização de um cálculo autoconsistente de pseudopotencial para computar a energia total de um sistema físico.

### O Programa Castep

Neste trabalho, as simulações computacionais foram realizadas usando o código CASTEP (*Cambridge Sequential Total Energy Package*) desenvolvido pelo grupo de Física da Matéria Condensada de Cambridge (SEGALL et al., 2002), presente no pacote de programas da *suite Materials Studio*. O CASTEP é um programa de última geração projetado especificamente para o estado sólido. Ele emprega pseudopotenciais e bases de ondas planas, que permitem a exploração das propriedades de cristais e superfícies em materiais como semicondutores, cerâmicas, metais, minerais e zeólitos (CLARK et al., 2005; SEGALL et al., 2002).

**Figura B7** – Esquema da realização de cálculo autoconsistente de pseudopotencial.



**Fonte:** Retirado e adaptado de (PAYNE et al., 1992).

Suas aplicações típicas incluem estudos de propriedades estruturais, estruturas de banda, densidades de estados eletrônicos e propriedades ópticas. O CASTEP também pode ser usado para encontrar a distribuição espacial de densidade da carga, orbitais de Kohn-Sham, tensores de constantes elásticas de segunda ordem

e propriedades mecânicas diversas (coeficiente de Poisson, constantes de Lamé, módulo de massa). Sua ferramenta de busca de estruturas transicionais permite simular reações químicas na fase gasosa ou na superfície de um material. A investigação de processos de difusão e propriedades de defeitos pontuais (lacunas, intersticiais e impurezas substitutivas) e estendidos em semicondutores e outros materiais também é possível.

Além disso, propriedades vibracionais em sólidos (dispersão de fônons, densidade total e parcial dos fônons e propriedades termodinâmicas) podem ser calculadas com o CASTEP usando a teoria de resposta linear, permitindo a investigação de propriedades vibracionais de adsorventes, interpretação de dados de espectroscopia e estudo da estabilidade de fase em altas temperaturas e pressões. O método de resposta linear também pode ser usado para calcular a resposta de um material a um campo elétrico aplicado – incluindo a polarizabilidade para moléculas e a permissividade elétrica para sólidos - e para prever os espectros infravermelho e Raman (BARONI et al., 2001), (BARONI; GIANNOZZI; TESTA, 1987).

Finalmente, o CASTEP também pode prever medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) para comparação e interpretação de resultados experimentais. Uma revisão detalhada do formalismo RMN usando o CASTEP e numerosos exemplos de aplicações práticas são discutidos por Bonhomme *et al.* (BONHOMME et al., 2012).

### **Preparando um job no CASTEP**

A seguir são listadas as principais tarefas que o CASTEP executa:

- Cálculo de energia de uma estrutura fixa (*single point*);
- Otimização de geometria;
- Dinâmica molecular;
- Cálculo de constantes elásticas;
- Pesquisa de estado de transição;
- Confirmação de estado de transição;
- Propriedades diversas.

Cada um desses cálculos pode ser configurado para a determinação de propriedades químicas e físicas específicas em combinação com a opção de Propriedades.

Há três etapas envolvidas na execução de uma simulação usando o CASTEP:

- Definição da Estrutura: um documento com as coordenadas atômicas especifica o sistema de interesse. Existem várias maneiras de preparar esse documento: as estruturas periódicas podem ser construídas usando as ferramentas disponíveis no visualizador de *Materials Studio* para preparar cristais, superfícies e nanoestruturas diversas, que podem ser modificadas facilmente; estruturas podem ser importadas de um arquivo de estrutura existente – por exemplo, arquivos *cif*. No caso de uma pesquisa de estado de transição, é necessário um documento 3D com uma sequência de conformações a ser seguida. As estruturas dos reagentes e dos produtos devem ser definidas em dois documentos 3D com as posições atômicas para gerar a sequência (trajetória) da reação.
- Configuração de Cálculo: uma vez que foi definido um documento com a estrutura do sistema, é necessário selecionar o tipo de cálculo a ser executado e definir os seus parâmetros. Por exemplo, no caso de um cálculo de dinâmica molecular, são necessárias a temperatura da simulação, o número e a duração dos passos de tempo.
- Análise dos Resultados: quando o cálculo estiver completo, os arquivos são retornados ao usuário dentro do *Materials Studio*. Pode ser necessário algum processamento posterior para obter certas propriedades, como as propriedades ópticas.

Na descrição do potencial de troca e correlação eletrônico, obtido a partir da energia de troca e correlação, o CASTEP permite empregar tanto a aproximação

de densidade local (LDA), desenvolvida por Ceperley e Alder e parametrizada por Perdew e Zunger (CEPERLEY; ALDER, 1980), (PERDEW; ZUNGER, 1981), como a aproximação do gradiente generalizado (GGA), desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Esquemas de correção de dispersão, como o de Tkatchenko e Scheffler (TS) (TKATCHENKO; SCHEFFLER, 2009), podem ser incluídos.

A descrição exata dos estados eletrônicos das camadas mais internas de cada átomo na célula unitária é substituída por pseudopotenciais no CASTEP, que permite o emprego de pseudopotenciais ultramacios (*ultrasoft* - USP) e de norma conservada (*norm conserving pseudopotential* – NCP). Os pseudopotenciais ultramacios funcionam bem com energias de corte reduzidas (< 500 eV), diminuindo o custo computacional. Já os de norma conservada exigem energias de cortes maiores (> 500 eV). Arquivos USP disponíveis na instalação do próprio CASTEP têm extensão “.usp” ou “.uspcc”, e arquivos de pseudopotenciais de norma-conservada têm extensão “.recpot”. A base de pseudopotenciais do CASTEP é bastante útil e guia a escolha de pseudopotenciais mais adequados fornecendo sugestões de energias de corte, resultados de testes e referências bibliográficas.

Os pseudopotenciais devem ser selecionados de acordo com os funcionais de troca e correlação utilizados. Por padrão, o código CASTEP tenta encontrar o melhor ajuste para os potenciais de troca e correlação automaticamente. Cálculos de propriedades ópticas, por outro lado, podem exigir ajustes manuais, como a substituição de pseudopotenciais ultramacios por pseudopotenciais de norma conservada. Também a implementação da teoria de resposta linear para fônons ou propriedades NMR exige os pseudopotenciais de norma conservada (HAMANN; SCHLÜTER; CHIANG, 1979b), (ROUSSEAU; BAUMAN; PORTO, 1981).

### **Correção Delta-Sol**

Como é bem sabido, funcionais DFT em geral não são capazes de prever acuradamente o *band gap* de cristais. Uma forma de melhorar suas estimativas com baixo custo computacional é o método Delta-Sol ( $\Delta$ -sol) proposto por Chan e Ceder (CHAN; CEDER, 2010), capaz de corrigir em até 70% o erro típico do *gap* de

Kohn-Sham no estado sólido usando um *ansatz* derivado do estudo de sistemas moleculares (CHAN; CEDER, 2010), (ZHENG et al., 2011).

A teoria do funcional da densidade prevê muito bem as propriedades do estado fundamental de um sistema de elétrons, mas não é uma teoria de estados excitados, e para achar o *gap* é preciso determinar o valor da energia da primeira excitação eletrônica ( $E_1^*$ ). No caso de um sistema com  $N$  elétrons, a energia que o sistema ganha quando passa a ter um elétron extra e um buraco é dada por:

$$E_1^* = E(N + 1) + E(N - 1) - 2E(N), \quad (\text{A2.43})$$

onde  $N$  é o número de elétrons do sistema e  $E(N \pm 1)$  é a energia do sistema com mais ou menos um elétron. O problema do estado sólido é que o valor de  $N$  é infinito. Se fizermos  $N \rightarrow \infty$  na equação (B.42), o *gap* tende a zero nos funcionais de aproximação contínuos, como o LDA ou o GGA.

A solução Delta-Sol é não fazer tal limite, mas considerar que, quando um elétron é acrescentado ou removido ( $N \pm 1$ ) do sistema, o elétron ou buraco adicionais correspondentes são blindados pelo condensado de elétrons em volta dentro de um certo volume, de modo que apenas o número de elétrons nesse volume de blindagem  $V_B$  contribui para determinar o *band gap*. Se o número de elétrons nele contido é  $N_B$ , então o *gap* Delta-Sol é dado por:

$$E_{1,\Delta-sol}^* = E(N_B + 1) + E(N_B - 1) - 2E(N_B) \quad (\text{A2.44})$$

O tamanho de  $V_B$  e o valor de  $N_B$  irão depender do número de elétrons de valência na célula unitária do cristal, do tipo de funcional de troca e correlação (XC) utilizado em cada cálculo, de uma parametrização para ajuste a dados experimentais, e de uma normalização para considerar apenas os elétrons de valência dentro de uma única célula unitária do cristal (CHAN; CEDER, 2010).

O método Delta-Sol toma as energias de três estados fundamentais, um do sistema neutro com  $n_0$  elétrons de valência por célula unitária,  $E(n_0)$  e dois em que o sistema está carregado com  $n_0 \pm \Delta n$  elétrons de valência por célula unitária,  $E(n_0 \pm \Delta n)$ , de acordo com o seguinte procedimento:

- i) Usa-se a e célula unitária determinada experimentalmente;
- ii) Avalia-se o número de elétrons de valência  $n_0$ ;
- iii) Escolhe-se em uma Tabela o parâmetro de normalização de carga adequado  $n$  com base no funcional de troca e correlação do cálculo. Todos os parâmetros são listados na Tabela I do artigo de referência cristal (CHAN; CEDER, 2010);
- iv) Determina-se  $\Delta n = n_0/n$ ;
- v) Calculam-se as energias  $E(n_0), E(n_0 + \Delta n), E(n_0 - \Delta n)$ ;
- vi) Estima-se o *gap* por meio da expressão:

$$E_{1,\Delta-sol}^* = [E(n_0 + \Delta n) + E(n_0 - \Delta n) - 2E(n_0)]/\Delta n \quad (\text{A2.44})$$

### Uma Tendência e um Novo Desenvolvimento

Gostaríamos ainda, de forma muito breve, de chamar a atenção para uma tendência e um novo desenvolvimento da DFT, que seriam:

- a sua utilização como ferramenta de *design* de novos materiais funcionais. De fato, as leis fundamentais que governam o comportamento de um sistema de N-elétrons têm a possibilidade de prever a performance de um material (existente ou projetado) para uma determinada aplicação alvo – ver artigo *Computational predictions of energy materials using density functional theory*, de A. Jain, Y. Shin, K. A. Persson, Nature Reviews Materials **1**, 15004 (2016);
- a descrição das interações elétron-fônons com base em primeiros princípios. De fato, enquanto a interação elétron-fônons tem sido estudada desde há praticamente um século, cálculos preditivos não-empíricos têm se tornado possíveis somente

durante as duas últimas décadas Atualmente é possível de calcular com base em primeiros princípios muitas propriedades de materiais relacionadas com a interação elétrons-fônon, o que inclui a temperatura crítica de supercondutores convencionais, a mobilidade de portadores em semicondutores, a dependência com a temperatura do espectros ópticos em semicondutores de gap direto e indireto, as taxas de relaxação de portadores fotoexcitados, e correções não-adiabáticas para as relações de dispersão de fônons – ver o artigo *Electron-phonon interactions from first principles*, de F. Giustino, Rev. Mod. Phys. **89**, 015003 (2017), onde é revista a o quadro teórico e computacional que fundamenta os modernos cálculos da interação elétron-fônon com base em primeiros princípios, assim como investigações referencias sobre o papel da interação elétron-fônon em materiais reais.

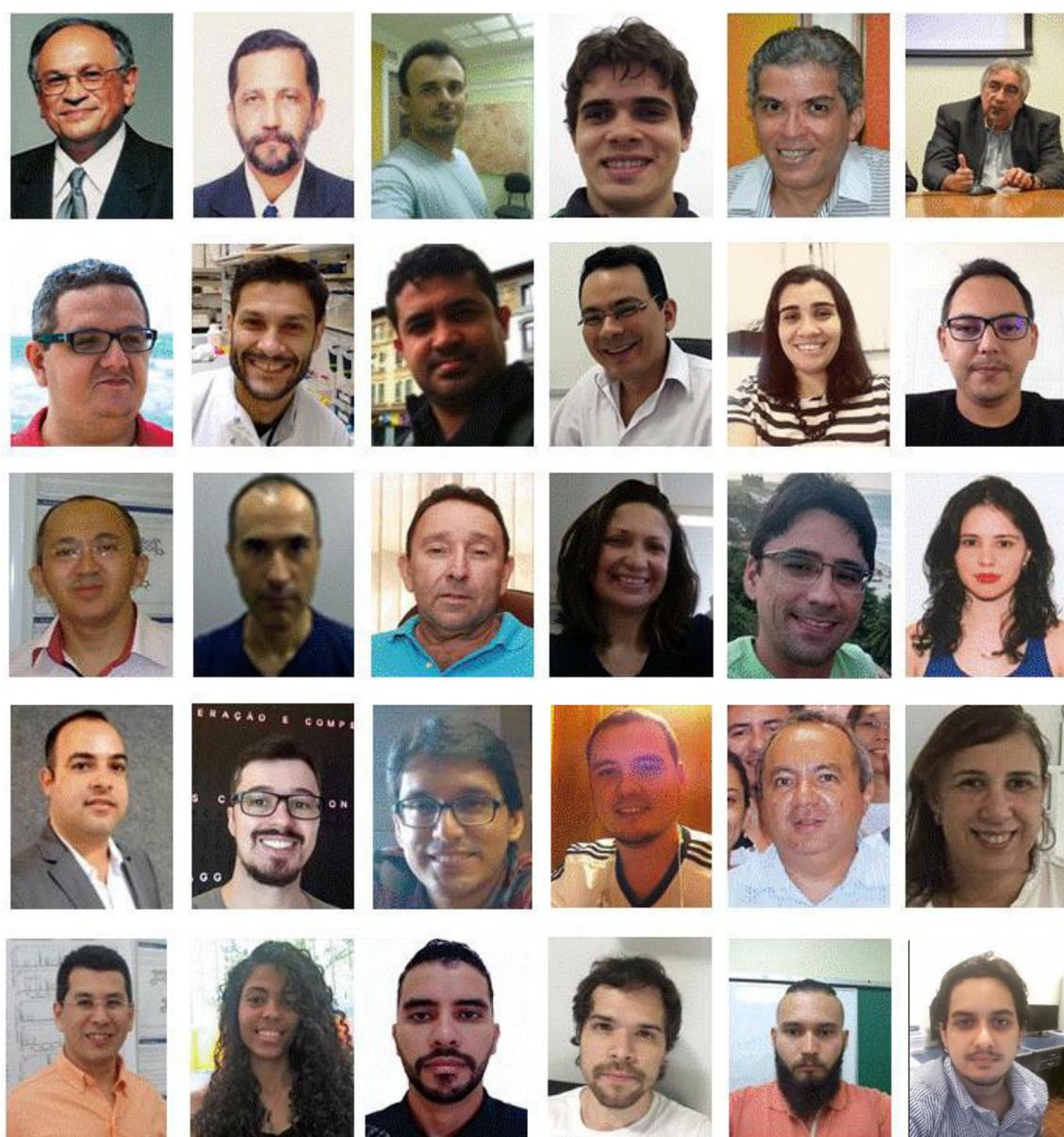
### **DFT no Brasil (São Paulo) e em Fortaleza/Natal**

Um dos primeiros trabalhos baseados na DFT no Brasil foi devido a José Roberto Leite (USP, *in memorian*) e Luiz G. Ferreira (UNICAMP) [Effects of the Coulomb Correlation on the Calculated Results for Atoms with and Without Spin Polarization], que foi publicado na Phys. Rev. A em 1971 (LEITE; FERREIRA, 1971), menos de 10 anos após as publicações fundamentais de Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965b), (KOHN; SHAM, 1965a). A. Fazzio, Marília J. Caldas e L. M. Bescansin começaram a publicar em DFT em 1978/1979, inicialmente em cooperação com Leite e Ferreira. Para o período 1970-2018, com Leite e Fazzio tendo cerca de 300 publicações cada (a maioria em DFT) e Ferreira, Caldas e Bescansin em torno de 100 publicações cada, é razoável se considerar que o grupo paulistano pioneiro e fomentador de trabalhos científicos sobre a DFT tenha publicado uma média de 250 artigos científicos no período 1970-2018 (cerca de 50 anos), o que dá uma média de 5 artigos por ano publicados por pesquisador sobre assuntos relacionados à DFT.

No período 2003-2018 (cerca de 15 anos), o grupo de pesquisadores coordenados pelo prof. Eudenilson L. Albuquerque (inicialmente no Departamento de Física e depois no Departamento de Biofísica e Farmacologia da UFRN em Natal), e o *LabInitio* na UFC coordenado pelo Prof. Valder N. Freire, iniciaram a aprendizagem, implantaram facilidades computacionais (*hardware* e *software*) e desenvolveram *ab*

*initio* condições para a utilização da DFT em uma série de pesquisas em conjunto que resultou na publicação de cerca de 90 artigos, o que dá uma média de 6,0 (seis) artigos por ano, um pouco maior do que aquela estimada para os pesquisadores individuais do grupo da USP. Entre estes artigos, da ordem de 40 foram sobre DFT em cristais, 7 em moléculas, 10 em sistemas nanoscópicos, 13 em aplicações, e 20 em proteínas. Na **Figura A2.8** temos fotos de vários daqueles que tomaram parte na odisseia da utilização da DFT na UFRN e UFC pelos grupos citados.

**Figura B8** – Alguns dos participantes atuais do desenvolvimento de cálculos DFT na UFRN e na UFC.



**Fonte:** Montagem do Prof. Valder N. Freire.

### Programas: *Ab Initio*, DFT, Mecânica Molecular e Semi-Empírico

As Tabelas a seguir apresentam uma extensa e versátil lista de programas computacionais de química quântica e física do estado sólido, acadêmicos e/ou comerciais, que realizam cálculos: *ab initio* de química computacional; fundamentados na teoria do funcional da densidade; ao nível de mecânica molecular; e usando métodos semi-empíricos. Eles estão compilados na Wikipedia - ver em [https://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_quantum\\_chemistry\\_and\\_solid-state\\_physics\\_software](https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_quantum_chemistry_and_solid-state_physics_software).

**Tabela B1** – Lista de programas computacionais de química quântica e física do estado sólido, acadêmicos e/ou comerciais.

PACOTE	LICENÇA	LINGUAGEM	BASE	PER	MM	SE	HF	PHF	DFT	GPU
ABINIT	Livre, GPL	Fortran	PW	3d	Sim	Não	Não	Não	Sim	Sim
ACES	Livre, GPL	Fortran, C++	GTO	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Sim
AMPAC	Acadêmico	Unknown	Unlown	Desc.	Não	Sim	Não	Não	Não	Não
ADF	Comercial	Fortran	STO	Algo	Sim	Sim	Sim	Não	Sim	Sim
ATK	Comercial	C++, Phyton	NAO, EHT	3d	Sim	Sim	Não	Não	Sim	Não
BigDFT	Livre, GPL	Fortran	Wavelet	Algo	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Sim
CADPAC	Acadêmico	Fortran	GTO	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Não
CASINO	Acadêmico	Fortran 95	GTO, PW	Algo	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não
CASTEP	Acad / Com	Fortran 95, 03	PW	3d	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não
CFOUR	Acadêmico	Fortran	GTO	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não
COLUMBUS	Acadêmico	Fortran	GTO	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não
CONQUEST	Acadêmico	Fortran 90	NAO, Spline	3d	Sim	Sim	Sim	Não	Sim	Não
CP2K	Livre, GPL	Fortran 95	GTO, PW	Algo	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Yes
CPMD	Acadêmico	Fortran	PW	3d	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não
CRYSTAL		Fortran	GTO	Algo	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Não
DACAPO	Livre, GPL	Fortran	PW	3d	Sim	Não	Não	Não	Sim	Não
Dalton	Livre, GPL	Fortran	GTO	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Não
deMonk2	Acad / Com	Fortran	GTO	Não	Sim	Não	Não	Não	Sim	Não
DFTB+	Livre, GPL	Fort, C, Phyton	NÃO, STO	Algo	Sim	Sim	Não	Não	Não	Não
DFT++	Livre, GPL	C++	PW, Wavelet	3d	Sim	Não	Não	Não	Sim	Não

Fonte: Retirada e adaptada da Wikipédia.

**Tabela B2** – Lista de programas computacionais de química quântica e física do estado sólido, acadêmicos e/ou comerciais (cont. da Tabela B1).

PACOTE	LICENÇA	LINGUAGEM	BASE	PER	MM	SE	HF	PHF	DFT	GPU
DIRAC	Academico	Fortran 77, 90	GTO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO
DMol3	Comercial	Fortran 90	NÃO	Algo	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	NÃO
ELK	Livre, GPL	Fortran95	FP-LAPW	3d	NÃO	NÃO	SIM	NÃO	SIM	NÃO
Empire	Acad / Com	Fortran	Minim STO	Algo	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO
EPW	Livre, GPL	Fportran	PW	2d, 3d	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	NÃO
ErgoSCF	Livre, GPL	C++	GTO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	NÃO	SIM	NÃO
ERKALE	Livre, GPL	C++	GTO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	NÃO	SIM	NÃO
EXCITING	Livre, GPL	Fortran 95	FP-LAPW	3d	NÃO	NÃO	SIM	NÃO	SIM	NÃO
FLEUR	Livre, MIT	Fprtran 95	FP(L)APW	1 2 3d	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	YES
FHI-aims	Acad / Com	Fortran	NÃO	Algo	SIM	NÃO	SIM	SIM	SIM	YES
FPLO	Comercial	F95, C++, Perl	LO+NAO	Algo	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	NÃO
FreeON	Livre, GPL	Fortran 95	GTO	Algo	SIM	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO
Firefly	Academico	F, C, Assembly	GTO	NÃO	SIM	YES	SIM	SIM	SIM	YES
GAMESS E	Acad / Comm	Fortran	GTO	NÃO	NÃO	YES	SIM	SIM	SIM	YES
GAMESS U	Academico	Fortran	GTO	NÃO	SIM	YES	SIM	SIM	SIM	YES
Gaussian	Comercial	Fortran	GTO	Algo	SIM	YES	SIM	SIM	SIM	YES
GPAW	Livre, GPL	Phyton, C	G NAO PW	Algo	SIM	NÃO	SIM	NÃO	SIM	YES
HiLAPW	Desconhecido	Desconhecido	FLAPW	3d	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	NÃO
HORTON	Livre, GPL	Phyton, C++	GTO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO
HyperChem	Comercial	C++	GTO	NÃO	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	NÃO

Fonte: Retirada e adaptada da Wikipédia.

**Tabela B3** – Lista de programas computacionais de química quântica e física do estado sólido, acadêmicos e/ou comerciais (cont. da Tabela B2).

PACOTE	LICENÇA	LINGUAGEM	BASE	PER	MM	SE	HF	PHF	DFT	GPU
Jaguar	Comercial	Fortran, C	GTO	NÃO	SIM	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO
JDFTx	FREE, GPL	C++	PW	3d	NÃO	NÃO	SIM	NÃO	SIM	SIM
LOWDIN	Academico	Fortran 95, 03	GTO	NÃO	SIM	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO
MADNESS	FREE, GPL	C++	Wavelet	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO
MISSTEP	FREE, GPL	C++	PW	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	NÃO
MOLCAS	Acad / Comm	F, C, C++	GTO	NÃO	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM
MoIDS	FREE, GPL	C++	STO, GTO	NÃO	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO
MOLGW	FREE, GPL	Fortran	GTO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO
MOLPRO	Comercial	Fortran	GTO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	SIM
MGAUSS	Free	Fortran	GTO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	SIM	NÃO	NÃO
MOPAC	Acad / Comm	Fortran	Min GTO	Algo	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	SIM
MPQC	FREE, LGPL	C++	GTO	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	SIM	NÃO
NRLMOL	Desconhecido	Fortran	GTO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	NÃO
NTChem	Desconhecido	Desconhecido	GTO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO
NWChem	FREE, ECL	Fortran 77, C	GTO, PW	sP nG	SIM	NÃO	SIM	SIM	SIM	SIM
Octopus	FREE, GPL	Fortran 95, C	Grid	Algo	SIM	NÃO	SIM	NÃO	SIM	SIM
ONETEP	Acad / Comm	Fortran	PW	3d	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	SIM
OpenAtom	Academico	Charm++, C++	PW	3d	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	SIM
OpenMX	FREE, GPL	C	NAO	3d	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	NÃO
ORCA	Academico	C++	GTO	NÃO	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	NÃO

Fonte: Retirada e adaptada da Wikipédia.

**Tabela B4** – Lista de programas computacionais de química quântica e física do estado sólido, acadêmicos e/ou comerciais (cont. da Tabela B3).

PACOTE	LICENÇA	LINGUAGEM	BASE	PER	MM	SE	HF	PHF	DFT	GPU
phase0	Free, GPL	—	PW	—	—	—	SIM	—	SIM	—
PLATO	Academico	Desconhecido	NAO	Algo	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	NÃO
PQS	Comercial	Desconhecido	Desconhecido	—	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	NÃO
Priroda-06	Academico	C	GTO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO
PSI	Livre, GPL	C C++ Phyton	GTO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO
PUPIL	Livre, GPL	Fortran, C	GTO, PW	Algo	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM
PWmat	Comercial	Fortran	PW	3d	SIM	NÃO	SIM	SIM	SIM	SIM
PWscf	Livre, GPL	Fortran	PW	3d	NÃO	NÃO	SIM	NÃO	SIM	NÃO
PyQuante	Livre, BSD	Python	GTO	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	SIM	NÃO
PySCF	Livre, BSD	Python	GTO	SIM	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO
Qbox	Livre, BSD	C++	PW	3d	SIM	NÃO	SIM	NÃO	SIM	NÃO
Q-Chem	Comercial	Fortran, C++	GTO	NÃO	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM
QMCPACK	Free	C++	GTO, PW	Algo	NÃO	NÃO	SIM	SIM	NÃO	SIM
Quantemol N	Acad / Com	Fortran	GTO	NÃO	SIM	SIM	SIM	SIM	NÃO	NÃO
QSite	Desconhecido	Desconhecido	GTO	NÃO	SIM	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO
Q ESPRESSO	Livre, BSD	Fortran	PW	3d	SIM	NÃO	SIM	NÃO	SIM	SIM
RMG	Livre, BSD	C, C++	Grade	Algo	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	SIM
RSPt	Academico	Fortran, C	FP-LMTO	3d	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	SIM
SAMSON	Livre	C++, Phyton	Múltiplo	NÃO	SIM	SIM	NÃO	NÃO	SIM	NÃO
Scigress	Comercial	C++ C Java F	GTO	SIM	SIM	SIM	NÃO	NÃO	YES	NÃO
Spartan	Comercial	Fortran C C++	GTO	NÃO	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	NÃO
S Quantum	Livre, BSD	C	GTO	NÃO	SIM	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO
SIESTA	Livre, BSD	Fortran	NAO	3d	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	NÃO
TB-LMTO	Academico	Fortran	LMTO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	NÃO
TeraChem	Comercial	C CUDA	GTO	NÃO	SIM	NÃO	SIM	SIM	SIM	SIM
TURBOMOLE	Comercial	Fortran	GTO	SIM	SIM	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO
VASP	Acad / Com	Fortran	PW	3d	SIM	NÃO	SIM	SIM	SIM	SIM
WIEN2k	Comercial	Fortran, C	FP (L)APW	3d	SIM	NÃO	SIM	NÃO	SIM	NÃO
Yambo Code	Livre, BSD	Fortran	PW	3d	NÃO	NÃO	SIM	SIM	NÃO	NÃO

Fonte: Retirada e adaptada da Wikipédia.

## ANEXO A – ARTIGOS SUBMETIDOS E/OU PUBLICADOS

É apresentado a seguir os artigos publicados pelo autor relacionados a tese.

1. Bruno P. Silva, Romelia P. G. Lemes, Geancarlo Zanatta, Regina Claudia Rodrigues dos Santos, Pedro de Lima-Neto, Ewerton W. S. Caetano, Valder N. Freire, **Solid State Properties of Hydroxyurea: Optical absorption Measurement and DFT Calculations**. *J. Appl. Phys.* **125**, 134901 (2019) doi: 10.1063/1.5068773.
2. J. S. Rodríguez, G. Costa, M. B. da Silva, B. P. Silva, L. J. Honório, P. de Lima-Neto, R. C. R. Santos, E. W. S. Caetano, H. W. L. Alves, V. N. Freire, **Structural and Optoelectronic Properties of  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ - Glicine Polymorphs and the Glicine Dihydrate Crystal: A DFT Study**. *Cryst. Growth Des.* 2019, 19, 9, 5204 – 5217.

# Solid state properties of hydroxyurea: Optical absorption measurement and DFT calculations

Cite as: J. Appl. Phys. **125**, 134901 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5068773>

Submitted: 18 October 2018 . Accepted: 07 March 2019 . Published Online: 01 April 2019

Bruno P. Silva , Romelia P. G. Lemes, Geancarlo Zanatta , Regina Claudia Rodrigues dos Santos ,  
Pedro de Lima-Neto , Ewerton W. S. Caetano, and Valder N. Freire



View Online



Export Citation



CrossMark

Applied Physics Reviews  
Now accepting original research

2017 Journal  
Impact Factor:  
**12.894**

AIP  
Publishing

# Solid state properties of hydroxyurea: Optical absorption measurement and DFT calculations

Cite as: J. Appl. Phys. **125**, 134901 (2019); doi: [10.1063/1.5068773](https://doi.org/10.1063/1.5068773)

Submitted: 18 October 2018 · Accepted: 7 March 2019 ·

Published Online: 1 April 2019



Bruno P. Silva,<sup>1,a)</sup>  Romelia P. G. Lemes,<sup>2</sup> Geancarlo Zanatta,<sup>4</sup>  Regina Claudia Rodrigues dos Santos,<sup>1</sup>   
Pedro de Lima-Neto,<sup>1</sup>  Ewerton W. S. Caetano,<sup>3</sup> and Valder N. Freire<sup>1,4</sup>

## AFFILIATIONS

<sup>1</sup>Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, 60440-554 Fortaleza, CE, Brazil

<sup>2</sup>Department of Clinical and Toxicological Analysis, Federal University of Ceará, Rua Capitão Francisco Pedro 1210, 60430-370, Fortaleza, CE, Brazil

<sup>3</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, DEMEL, Campus Fortaleza, 60040-531, Fortaleza, CE, Brazil

<sup>4</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, 60021-970, Fortaleza, CE, Brazil

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed: [bruno.poti@fisica.ufc.br](mailto:bruno.poti@fisica.ufc.br)

## ABSTRACT

Hydroxyurea (HU) crystals were investigated using density functional theory (DFT) and time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations combined with experimental optical absorption spectroscopy. The crystal properties were related to those of a single hydroxyurea molecule. Their electronic structures and optical response functions were obtained. The generalized gradient and local density approximations were employed and compared by including a dispersion correction scheme for obtaining an accurate description of the geometric and electronic structures of the HU crystal. A very good agreement between the optimized structures and those determined previously by X-ray diffraction, as well as between the computed optical-electronic properties and the optical absorption measurements, was obtained. The DFT calculated bandgap was of 5.03 eV, 0.30 eV less than the estimated experimental gap of 5.33 eV, while the use of the  $\Delta$ -sol scheme to correct the bandgap predicted a value of 5.47 eV. For the molecule, the gap calculated using TD-DFT was 7.30 eV. The calculated optical absorption and complex dielectric functions are shown to be anisotropic with respect to the polarization state of the incident light.

Published under license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.5068773>

## I. INTRODUCTION

Hydroxyurea (HU), also called hydroxycarbamide, is a monohydroxyl-substituted urea (hydroxycarbamate) antimetabolite with interesting chemical properties and pharmacological activity.<sup>1,2</sup> Dresler and Stein first synthesized the molecule of hydroxyurea in 1869, in Germany. Despite its use in medical applications,<sup>3</sup> very few theoretical works have been performed to understand the molecular and solid state properties of hydroxyurea.<sup>4-7</sup>

The hydroxyurea molecule exists in two different forms, the keto and iminol tautomers, according to the configuration of the hydroxyl group as trans or cis.<sup>5-7</sup> However, computational results assign to the iminol tautomer a very larger energy, indicating that it cannot exist in nature.<sup>5,7</sup> The first crystal structure of hydroxyurea was obtained by Larsen and Jerslev<sup>8</sup> and, independently, by Berman and Kim.<sup>9</sup> The former determined the hydroxyurea structure

using samples synthesized from urethane and hydroxylamine after recrystallization in ethanol. Morphological analysis showed monoclinic needles elongated in a b-direction with well-developed faces 001, 100, and 101. The structure was shown to belong to the P21/C space group with 4 planar molecules, except for the hydroxyl hydrogen atom position, which exhibits an angle of about 70°, with the molecular plane forming short OH=O hydrogen bonds with the neighbouring molecular units. Remarkably, the oxygen atom in the carbonyl group is involved in three hydrogen bonds, probably due to the steric conditions of the crystal structure. A zig-zag line of OH=O bonds with a length of 2.645 Å connecting the molecules was also observed. In 1975, Armagan *et al.*<sup>10</sup> performed a study on the structure of hydroxyurea at liquid-nitrogen temperature. Their results confirmed the structural details previously observed and improved the bond length and angle data, thanks to

the lower temperature of their experiment, which reduced the mean-square translational amplitudes of individual atoms by about 40%. Table I compares lattice parameters from these experimental reports.

Further, Remko *et al.*,<sup>11</sup> using density functional theory (DFT) calculations, studied the molecular stability of the hydroxyurea conformers, classifying them as hydroxamic and hydroximic in protonated and anionic forms. They observed that the most stable forms of the neutral molecule presented non-planar conformation, with the most important deviation of planarity occurring because the N—O bond deflects the hydrogen atom in the OH group from the N—C=O plane.<sup>11</sup> In contrast to formohydroxamic and aceto-hydroxamic acids in solution, the HU molecule exhibits an *E*-keto form, according to Remko *et al.*,<sup>11</sup> which is in agreement with other literature reports on the stability of HU tautomers in a solid state.<sup>7–9</sup> There is also a single experimental study on the isomerization processes of the isolated HU molecule using matrix isolation FT-IR spectroscopy and molecular orbital calculations within the framework of the MP2 theory.<sup>12</sup>

Due to its physical chemical properties, hydroxyurea is a good model for the investigation of how networks formed by hydrogen bonds can affect the physical properties of molecular crystals. Research on the properties of molecular crystals and their polymorphs, including salts and co-crystals, has attracted much interest due to their important applications as organic semiconductors and non-linear optic materials.<sup>13</sup> For instance, amino acid crystals and DNA/RNA nucleobases were investigated using DFT in order to evaluate their electronic, optical, and vibrational properties.<sup>14,15</sup>

In this work, DFT calculations were employed to investigate the structural, electronic, and optical properties of the monoclinic hydroxyurea crystal structure. In addition, optical absorption measurements were performed for the solid HU (powder) and compared with the theoretical results. Our experimental data suggested an HU optical gap of 5.33 eV, which is close to the calculated DFT indirect gap value of 5.03 eV (5.47 eV after applying the  $\Delta$ -sol correction)<sup>16</sup> assigned to  $\alpha(-0.149, 0.149, 0.0) \rightarrow B(-0.5, 0.0, 0.0)$  transitions between the uppermost valence band and the lowermost conduction band. The optical absorption and dielectric function curves along some symmetry directions were evaluated as well. For the molecule, the electronic properties were calculated using the time-dependent density functional theory (TD-DFT) framework,

where the main contributions to the transitions observed in the UV-Vis spectrum were assigned.

## II. MATERIALS AND METHODS

### A. Experimental

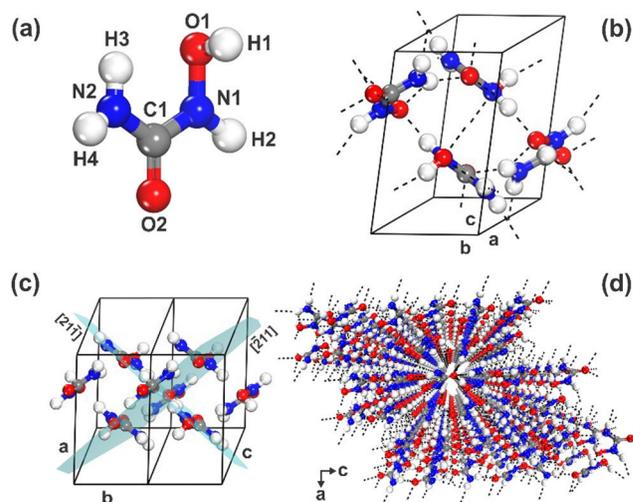
Light absorption measurements were performed on the hydroxyurea crystal powder obtained from Sigma Aldrich (purity > 97%). Samples were produced by mixing the powder with KBr to form KBr-Hydroxyurea pellets. A Varian Cary 5000 UV-Visible NIR spectrophotometer equipped with solid sample holders was used to obtain the optical absorption data. The wavelength range studied was 200–800 nm (6.21–1.55 eV), with background removal and baseline corrections being made when necessary.

### B. Computational details

The hydroxyurea crystal has a space group P21/c with lattice parameters  $a = 8.46 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.89 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.86 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 121.9^\circ$ , and  $Z = 4$  (see Table I). The hydroxyurea crystal has a *trans* conformation relative to the C—N bond, showing a planar conformation, like the urea crystal, with small deviations in the C1 and O1 atoms (see Fig. 1). Also, hydroxyurea and urea in a solid state share other similar features, such as bond length, N—C—N angle, and the presence of perpendicular molecular planes (Fig. 1). Nevertheless, there is an asymmetry in the hydroxyurea crystal due to a difference between the angles N1—C—O2 and N2—C—O2.<sup>8</sup> The Müller indices calculated for these planes were  $\bar{2}11$  and  $21\bar{1}$ . Incidentally, Larsen and Jerslev observed a strong reflection along the  $\bar{2}11$  direction in the X-ray diffraction of the hydroxyurea crystal.<sup>8</sup>

**Table I.** Experimental lattice parameters (LP) and space group of the hydroxyurea crystal as reported by several authors.

LP	Armagan <i>et al.</i> <sup>10</sup>		Berman/ Kim <sup>9</sup> (room temp.)	Larsen/ Jerslev <sup>8</sup> (room temp.)
	(−140 °C)	(+20 °C)		
$a$ (Å)	8.305 (3)	8.381 (7)	8.393 (8)	8.46
$b$ (Å)	4.886 (2)	4.918 (3)	4.907 (5)	4.89
$c$ (Å)	8.797 (2)	8.822 (4)	8.798 (8)	8.86
$\beta$ (°)	121.41 (2)	121.24 (4)	121.2	121.9
$V$ (Å <sup>3</sup> )	304.66	310.90	309.3	311.18
Density (g cm <sup>−3</sup> )	1.658	1.624	1.630	1.625



**FIG. 1.** (a) Hydroxyurea molecule,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2$ ; (b) unit cell of the hydroxyurea crystal and its hydrogen bonds  $\text{X} \cdots \text{Y}$  (H1-O2, H3-O2, H4-O2, and H2-O1); (c) parallel planes formed by hydroxyurea molecules along the  $[211]$  direction and perpendicular planes along the  $[211]$  direction; (d) stacking of hydroxyurea molecules along the  $[010]$  direction.

Optimization of the crystal unit cell is necessary in order to minimize the total energy of the system.<sup>13,17</sup> Lattice parameters and atomic coordinates of the hydroxyurea crystal obtained from the data of Larsen and Jerslev<sup>8</sup> were optimized within the DFT<sup>18,19</sup> formalism using the CASTEP code.<sup>20</sup> Two distinct approximations for the exchange-correlation functional were used: the local density approximation (LDA) parametrized by Cerpeley, Alder, Perdew, and Zunger (CAPZ)<sup>21,22</sup> and the generalized gradient approximation (GGA) functional of Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE).<sup>23</sup> For the latter, eventually a correction scheme proposed by Tkatchenko and Scheffler (TS)<sup>24</sup> was applied to take into account the effect of dispersive forces. Norm Conserving pseudopotentials<sup>25</sup> replaced the core electrons and the valence electron configurations were set to  $2s^2 2p^2$  (C),  $2s^2 2p^3$  (N), and  $2s^2 2p^4$  (O). Each unit cell has 120 valence electrons and 40 core electrons.

A Monkhorst-Pack<sup>26</sup>  $2 \times 3 \times 2$  sampling was used to evaluate integrals in reciprocal space. Two distinct cutoff energies were chosen to check calculation convergence: 830 and 1100 eV. Convergence thresholds for the 830 eV (1100 eV) cutoff energy were  $5.0 \times 10^{-6}$  ( $1.0 \times 10^{-6}$ ) eV/atom for energy, 0.01 (0.001) eV/Å for maximum force, 0.02 (0.003) GPa for maximum stress, and  $5.0 \times 10^{-4}$  ( $1.0 \times 10^{-4}$ ) Å for maximum displacement. To perform the unit cell optimization, the BFGS<sup>27</sup> minimizer was employed. The SCF convergence threshold considered a total energy variation smaller than  $5 \times 10^{-7}$  eV/atom within a 3-cycle convergence window. After a comparison between the results of the simulations using these two cutoff energies (see Table II), the 830 eV value was found adequate and used to calculate the electronic band structure, the electron density of states (total and partial per atom), and the optical properties. Absorption spectra and dielectric function curves were obtained for different polarizations of the incident light and for a polycrystalline sample. DFT tends to reproduce gaps of semiconductors, insulators, and strongly correlated systems with an error margin between 30% and 100%<sup>28</sup> due to the discontinuity of the exchange-correlation functional derivative in infinite solids, as well atoms and isolated molecules.<sup>29</sup> For this reason, the  $\Delta$ -sol method<sup>16</sup> was implemented to improve the theoretical energy gap using the experimental lattice parameters.

Finally, the *Gaussian09*<sup>30</sup> program was used to optimize the geometry and to find the HOMO and LUMO orbitals of a single hydroxyurea molecule, as well as its excited states (within the time dependent DFT approach), using the hybrid B3LYP<sup>31</sup> functional, a 6-311G++ basis set, and the Polarizable Continuum Model

(PCM)<sup>32</sup> to simulate water solvation. In this case, the SCF calculations were performed with an energy threshold of  $10^{-8}$  Ha, a maximum force of  $2 \times 10^{-6}$  Ha/Å<sup>-1</sup> (RMS  $1 \times 10^{-6}$  Ha/Å<sup>-1</sup>), and a maximum displacement of  $4 \times 10^{-6}$  Å (RMS of  $2 \times 10^{-6}$  Å). The composition of the molecular orbitals was analyzed with the help of the Multiwfn 3.3.4 program.<sup>33</sup> The theoretical UV-Vis spectrum was analyzed using the *GaussSum* program.<sup>34</sup>

### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### A. Optical measurements

The absorption onset of an indirect (direct) gap solid state system increases with the square root (square) of the difference between the photon energy and the main bandgap.<sup>35</sup> The DFT calculations show that the hydroxyurea crystal has an indirect main gap, meaning that the square root of the absorption curve must exhibit a linear behaviour near the bandgap. This can be easily noticed from Fig. 2, as the  $\alpha^{1/2}$  curve shows a clear linear increase between 5.40 eV and 5.85 eV. A simple interpolation allows one to estimate that hydroxyurea has an indirect optical gap of 5.33 eV (see the point at which the black line tangent to the  $\alpha^{1/2}$  curve intercepts the energy axis), about 0.3 eV larger than the bandgap energies obtained from the DFT calculations.

#### B. Structural properties

The optimized unit cell parameters of the hydroxyurea crystal unit found using the LDA, GGA, and GGA + TS functional can be compared with the experimental<sup>8</sup> values by looking at Table II. The LDA unit cell parameters fail to reproduce the X-ray data, underestimating them severely ( $\Delta a = -1.53$  Å;  $\Delta b = 2.86$  Å;  $\Delta c = -0.75$  Å) due to the well known trend of this functional to overestimate interatomic forces. Pure GGA calculations, on the other hand, provide a better description of hydrogen bonds but tend to underestimate the strength of interatomic interactions.<sup>36,37</sup> This functional presented maximum deviation of the experimental lattice parameters of 0.73 Å (11%) for  $a$  and minimum deviation for  $b$ ,  $-0.02$  Å ( $-0.41\%$ ). By including the dispersion correction scheme proposed by Tkatchenko and Scheffler (TS), it was found that the estimated values for the unit cell parameters improved, compensating for the GGA underbinding effect. Using the GGA + TS model, it was found that the lattice parameters are much closer to the experimental data. The deviations relative to the X-ray

**Table II.** Convergence of the unit cell parameters  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (in Å) of the monoclinic hydroxyurea crystal for different cutoff energies and exchange-correlation functionals. In this system,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  and  $\Delta\alpha = \Delta\gamma = 0$ . The calculated distance between molecular planes  $d$  (in Å) is given as well.

HU	$a$	$\Delta a$	$b$	$\Delta b$	$c$	$\Delta c$	$\beta$	$\Delta\beta$	$d$	$\Delta d$
LDA <sub>830</sub>	6.93	-1.53	7.75	2.86	8.11	-0.75	116.38	-5.52	2.80	-0.40
GGA <sub>830</sub>	9.19	0.73	4.87	-0.02	9.22	0.36	123.92	2.02	3.34	0.14
GGA + TS <sub>830</sub>	8.34	-0.12	4.86	-0.03	8.90	0.04	121.94	0.04	3.16	-0.04
LDA <sub>1100</sub>	6.93	-1.53	7.75	2.86	8.11	-0.75	116.38	-5.52	2.80	-0.40
GGA <sub>1100</sub>	9.19	0.73	4.87	-0.02	9.22	0.36	123.92	2.02	3.34	0.14
GGA + TS <sub>1100</sub>	8.34	-0.12	4.86	-0.03	8.90	0.04	121.94	0.04	3.16	-0.04
Exp <sup>8</sup>	8.46	...	4.89	...	8.86	...	121.90	...	3.20	...

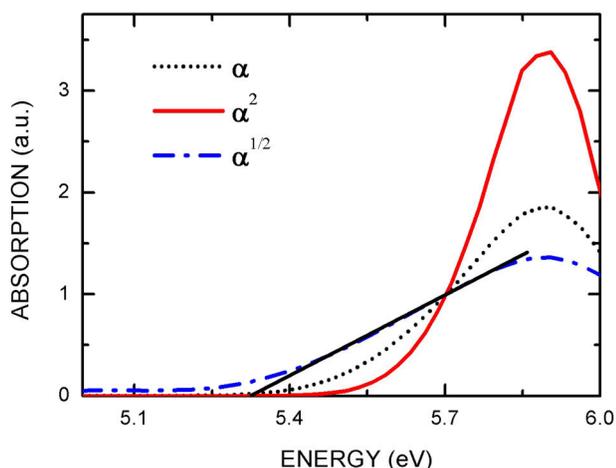


FIG. 2. The experimental optical absorption coefficient ( $\alpha$ ) (dotted line, black) measured in this work, the absorption coefficient squared ( $\alpha^2$ ) (solid line, red), and the absorption coefficient root square ( $\alpha^{1/2}$ ) (dotted line, blue) for hydroxyurea-KBr pellets.

measurements for a cutoff energy of 830 eV are nearly  $-0.12 \text{ \AA}$ ,  $-0.03 \text{ \AA}$ , and  $0.04 \text{ \AA}$  for  $a$ ,  $b$ , and  $c$ , respectively, and  $0.04^\circ$  for the  $\beta$  angle. The greater deviation obtained for parameter  $a$  in respect to the other lattice parameters can be related to the fact that along the direction [100] there are less hydrogen bonds in comparison with the directions [010] and [001]. These figures practically do not change if the cutoff energy is increased to 1100 eV and more demanding convergence thresholds are imposed.

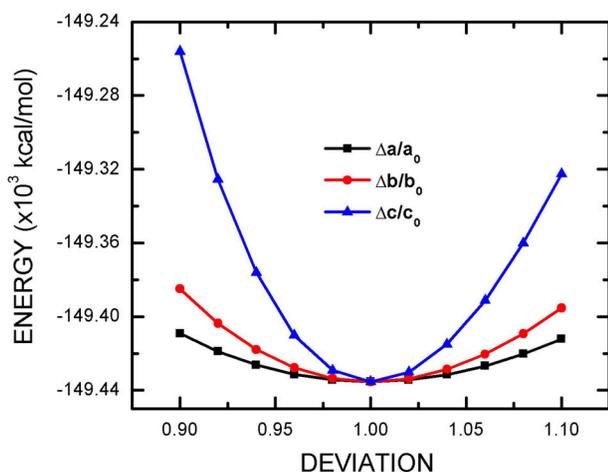


FIG. 3. Total energy ( $E$ ) of the hydroxyurea crystal unit cell as a function of the lattice parameter deviations ( $\Delta a/a_0$ ;  $\Delta b/b_0$ ;  $\Delta c/c_0$ ) relative to the converged optimal parameters  $a_0$ ,  $b_0$ , and  $c_0$  calculated using DFT at the GGA +  $TS_{830}$  level.

Table III. Mulliken and Hirshfeld charges for the hydroxyurea crystal calculated at the GGA +  $TS_{830}$  theory level.

Atom/group	Mulliken	Hirshfeld
C1	0.67	0.18
O1	-0.61	-0.13
O2	-0.67	-0.21
N1	-0.38	-0.05
N2	-0.82	-0.17
H1	0.49	0.09
H2	0.45	0.10
H3	0.44	0.10
H4	0.43	0.10
NH <sub>2</sub>	0.05	0.03
NHOH	-0.11	-0.07

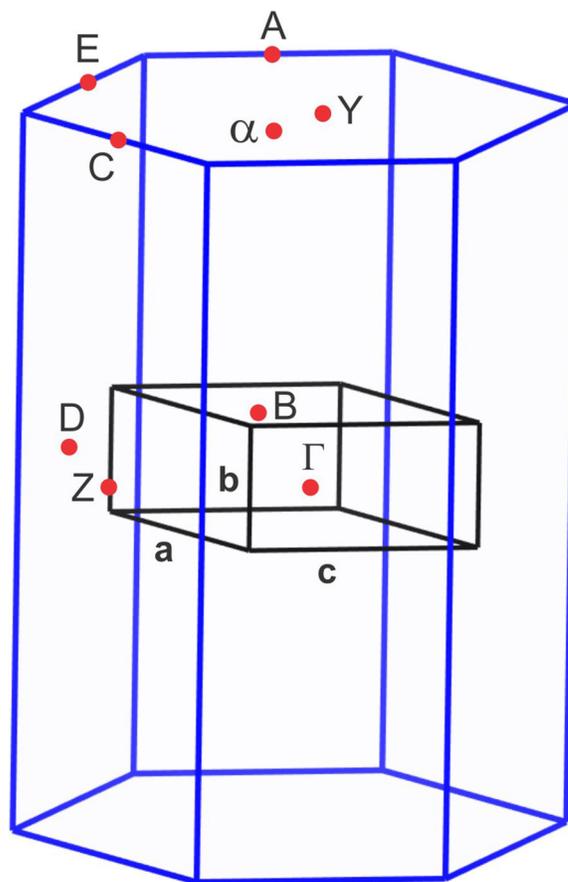


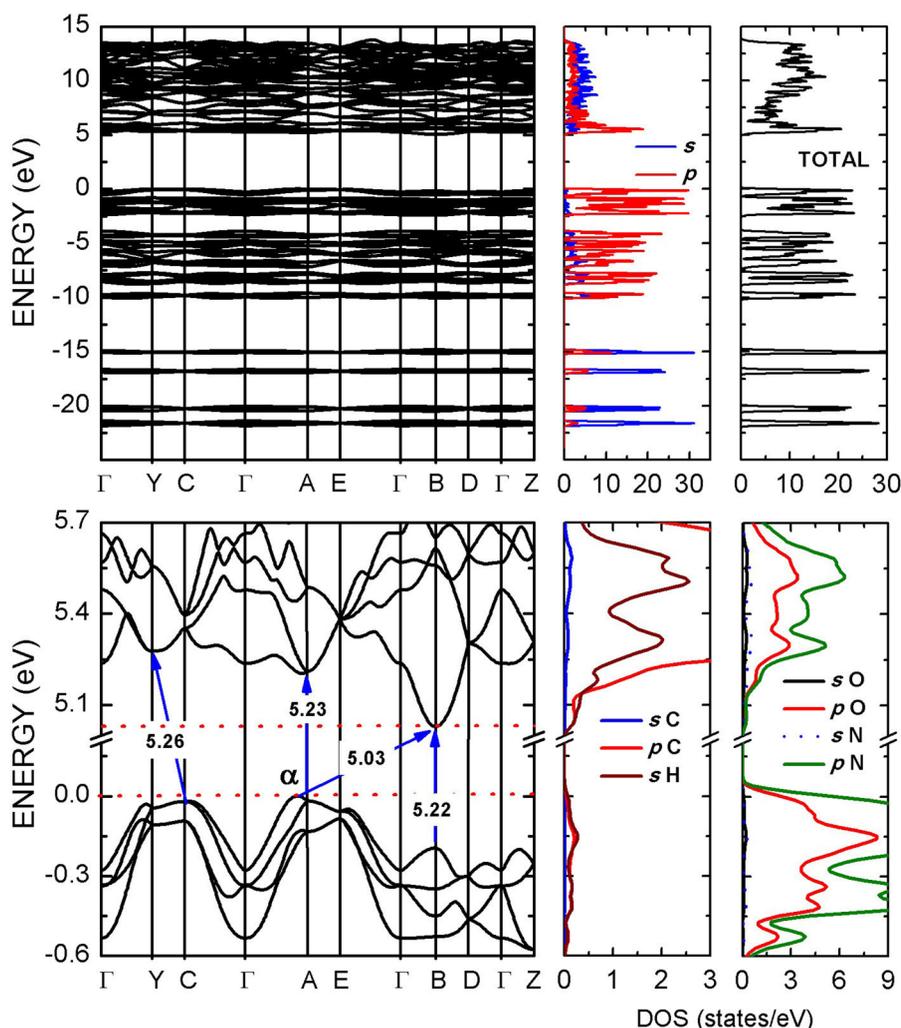
FIG. 4. First Brillouin zone of the hydroxyurea crystal. High and special high symmetry points  $\Gamma$  (0, 0, 0), Z (0, 0,  $\frac{1}{2}$ ), Y (0,  $\frac{1}{2}$ , 0), C (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), A ( $-\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 0), E ( $-\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), B ( $-\frac{1}{2}$ , 0, 0), D ( $-\frac{1}{2}$ , 0,  $\frac{1}{2}$ ), and  $\alpha$  (-0.419, 0.419, 0) are indicated.

In order to assess the stiffness of the monoclinic hydroxyurea crystal, lattice parameters  $a$ ,  $b$ , and  $c$  were slightly and independently varied about their converged values and the total energy change ( $\Delta E$ ) of the unit cell for the optimized parameters ( $a_0$ ,  $b_0$ , and  $c_0$ ) was obtained, as depicted in Fig. 3. The total energy as a function of  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ , and  $\Delta c$  is approximately quadratic, with more pronounced concavity observed in the curve related to  $\Delta c$ . This is due to the presence of a greater number of hydrogen bonds along this direction, followed by  $b$  and  $a$ . So, it would be easier to compress the crystal along the [100] direction in comparison with [010] and [001].

### C. Electronic structure

In Table III, the atomic charges for the HU atoms are presented using two different calculation methods: Mülliken Populational Analysis (MPA)<sup>38</sup> and Hirshfeld Populational Analysis (HPA).<sup>39</sup> For small charge transfer, the Fukui functions index using MPA are

usually unpredictable. In contrast, HPA is more precise, producing better Fukui indexes<sup>40–42</sup> to the point of being able to predict reactional trends better than MPA, natural bond orbital analysis, and charges estimated from a fitted electrostatic potential. As a matter of fact, HPA reduces the loss of related information to chemical bonds in the formation of molecules, resulting in a maximum transferability of atomic properties to the resulting molecule. In general, HPA gives low values for the atomic charges, resembling neutral atoms.<sup>43–46</sup> However, this limitation can be overcome by iterative methods<sup>46</sup> (already applied successfully in solids) and in the discussion of Fukui functions.<sup>47</sup> For the hydroxyurea crystal, the O1 and O2 atoms presented Hirshfeld charges of  $-0.13$  and  $-0.21$ , respectively, while in the Mülliken analysis, charges of  $-0.61$  for O1 and  $-0.67$  for O2 were obtained (in units of the fundamental charge). The carbon atom exhibited the largest positive charge in both approaches,  $+0.18$  (HPA) and  $+0.67$  (MPA), while the N1 and N2 atoms presented charges of  $-0.38$  and  $-0.82$  (MPA), and  $-0.05$  and  $-0.17$  (HPA), respectively, in the crystal.



**FIG. 5.** Kohn-Sham band structure of the hydroxyurea crystal. Top: the full electronic band structure (right) in the  $-25$  to  $15$  eV energy range with partial ( $s, p$ ) and total density of states curves (left). Bottom: close-up of the band structure near the main bandgap (left) with corresponding H- $s$ , C- $s$ , C- $p$ , O- $s$ , O- $p$ , N- $s$ , and N- $p$  partial densities of states (right).

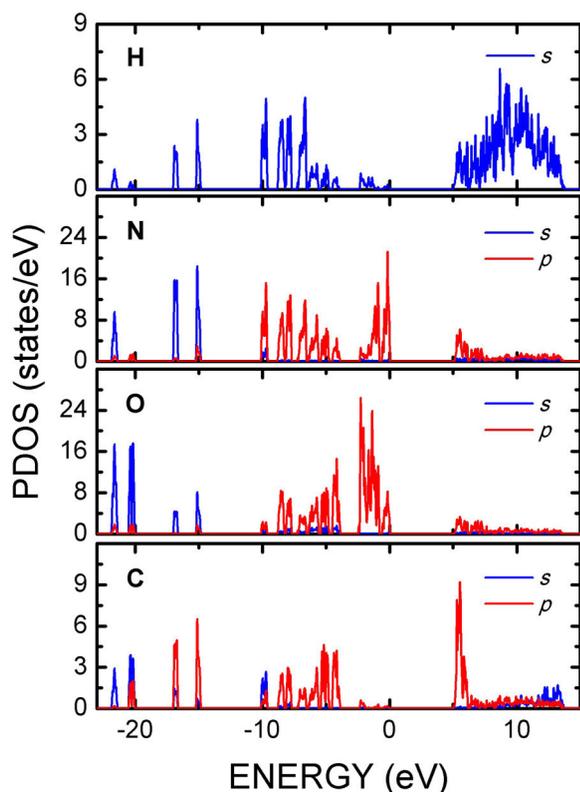


FIG. 6. Per atom/per orbital contributions to the electron density of states of the hydroxyurea crystal calculated at the GGA + TS theory level.

The Kohn-Sham band structure describes the electron eigenenergies  $E_n(\mathbf{k})$  as a function of the wavevector  $\mathbf{k}$ , which corresponds to a set of three quantum numbers  $\mathbf{k}=(k_1, k_2, k_3)$  and a band number  $n$ . The variation of  $E_n(\mathbf{k})$  within a minimal unit cell in the

Table IV. Contributions of the main transitions observed in the UV-Vis theoretical spectrum of a single hydroxyurea molecule in water calculated using the TD-DFT method. The calculation was performed using the B3LYP functional and a 6-311G++(d,p) basis set.

Wavelength (cm <sup>-1</sup> )	HOMO (H)	LUMO (L)	Contribution (%)
100.21	-7	0	10
	-6	+1	11
	-5	+4	10
	-1	+18	40
	-7	+1	3
	-5	+5	2
114.03	-2	+17	9
	-4	+1	68
	-1	+12	10
	-5	+1	5
135.24	-1	+13	2
	-3	+2	45
	-3	+3	32
	-1	+7	10
165.23	-2	+8	2
	0	+8	3
	-1	+3	13
	0	+3	54
	-2	+1	5
	-2	+3	7
	-1	+2	9
	0	+4	2

reciprocal space (first Brillouin zone) contains all information necessary to describe the electron quantum states in a crystal. A representative description of  $E_n(\mathbf{k})$  is usually obtained by following a path in the first Brillouin zone passing through a set of high symmetry points. The Kohn-Sham band structure of the hydroxyurea crystal was calculated in this work at the GGA + TS<sub>830</sub> level along a

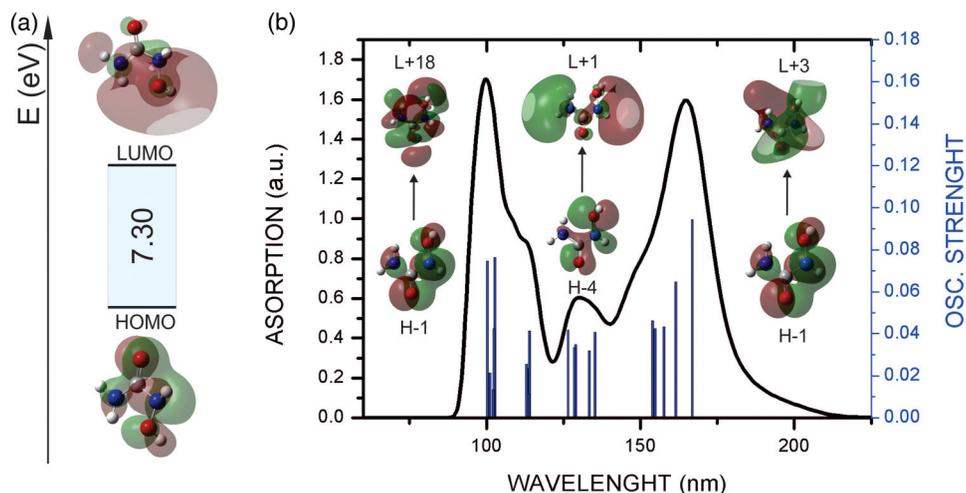


FIG. 7. (a) Energy gap for the HOMO-LUMO transition of the hydroxyurea molecule calculated using the B3LYP functional and a 6-311G++(d,p) basis set within the TD-DFT framework; (b) The UV-Vis spectrum for the hydroxyurea molecule simulated using TD-DFT. The calculations were done using water as a solvent.

path in the first Brillouin Zone passing through the high symmetry points  $\Gamma$  (0, 0, 0), Z (0, 0,  $\frac{1}{2}$ ), Y (0,  $\frac{1}{2}$ , 0), C (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), A ( $-\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 0), E ( $-\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), B ( $-\frac{1}{2}$ , 0, 0), and D ( $-\frac{1}{2}$ , 0,  $\frac{1}{2}$ ) and the special point  $\alpha$  ( $-0.419, 0.419, 0$ ), as shown in Fig. 4.

The electronic band structure of monoclinic hydroxyurea and the corresponding partial density of states are shown in Fig. 5, while detailed analysis of the partial density of states per atom and per orbital type is presented in Fig. 6. Energy values in both figures were adjusted to set the highest energy value for the valence band to 0 eV. At the top of Fig. 5, one can see the valence band being dominated by  $p$  states, while  $s$  states contribute more significantly only to conduction band levels above 7 eV. At the bottom part of Fig. 5, a close-up of the band structure near the main bandgap reveals that the main contribution to the valence band between  $-0.6$  and 0 eV originates from  $p$  orbitals of the nitrogen and oxygen atoms. The bottom of the conduction band, on the other hand, has the most important contributions from C  $2p$  and H  $1s$  states (see Fig. 6). There is a minimum indirect energy bandgap of 5.03 eV for the  $\alpha(-0.419, 0.419, 0) \rightarrow B$  transition, which differs by only  $-0.30$  eV ( $-5.63\%$ ) from the experimental estimate. Other important energy gaps are the indirect  $C \rightarrow Y$  transition (5.26 eV) and two direct gaps  $A \rightarrow A$  (5.23 eV) and  $B \rightarrow B$  (5.22 eV). This is in reasonable agreement with our optical absorption-based energy gap measurement. The energy gap for the water solvated hydroxyurea molecule, calculated using the TD-DFT framework, was 7.30 eV, as illustrated in Fig. 7(a), for the transition between HOMO and LUMO levels. The UV-Vis spectrum was also calculated in the TD-DFT framework, see Fig. 7(b). Two absorption peaks occur at 100.21 and 165.23  $\text{cm}^{-1}$ . The peak at 100.21  $\text{cm}^{-1}$ , as suggested by calculations, has a major contribution of transition between the HOMO-1 (H-1) level and the LUMO+18 (L+18) level (40%). The second largest peak (at 165.23  $\text{cm}^{-1}$ ) has a dominant contribution from the transition HOMO  $\rightarrow$  L+3 (54%). There are two smaller peaks, at 114.03 and 135.25  $\text{cm}^{-1}$ , with largest contributions of H-4 to L+1 (68%) and H-3 to L+2 (45%), respectively. Other contributions to the UV-Vis spectrum of the water solvated hydroxyurea molecule can be visualized in Table IV. Since the approximations made in the DFT calculations severely underestimate the energy gap values,<sup>48–50</sup> an energy gap correction based on the  $\Delta$ -sol method was applied within the GGA framework in an attempt to improve our estimate. The corrected energy gap for the crystal within this approximation was 5.47 eV, a difference of only 0.14 eV (2.78%) relative to the experimental gap for the hydroxyurea molecule in the crystal.

The partial density of states, Fig. 6, reveals the main contributions to each energy band of the crystal. High energy bands ( $>5$  eV) have a more significant contribution of  $s$  orbitals originating from the hydrogen atoms and  $p$  orbitals from carbon. In contrast, the lowest energy bands have a main contribution of  $p$  levels from nitrogen followed by a contribution of  $p$  levels from carbon and hydrogen  $s$  levels. The band curves with energy between  $-15$  and  $-10$  eV originate from  $s$  orbitals of oxygen and nitrogen. The deep valence bands (energy  $< -15$  eV) are derived from  $s$  hydrogen levels with weak contribution from carbon  $p$  states.

The HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) and LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) wavefunctions for molecular hydroxyurea solvated in water are shown in Fig. 8. Using

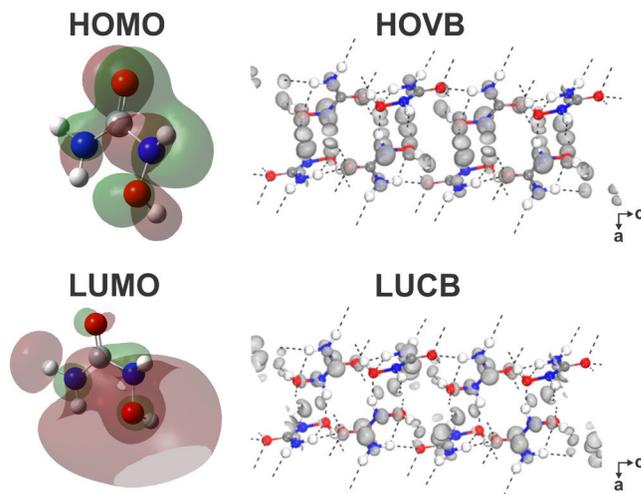


FIG. 8. (Left) Frontier orbitals of the hydroxyurea molecule calculated using the B3LYP functional and a 6-311 ++ g(d,p) basis set (molecule) and at the GGA +  $TS_{830}$  level of theory (crystal, right).

the Hirshfeld method,<sup>39</sup> it was possible to separate the atomic contributions to their formation.<sup>51</sup> For the HOMO level, the strongest contribution comes from the  $2p$  states of the nitrogen atoms (48.16%), followed by the  $2p$  states of oxygen, with 37.65%. In contrast, the LUMO level originates mostly from the  $1s$  states from hydrogen (61.83%), followed by the  $2p$  states from nitrogen (13.42%) and the  $2p$  states from oxygen (15.43%). The  $2p$  levels of the carbon atom contribute by a small amount to the formation of both orbitals: 7.26% (HOMO) and 7.01% (LUMO). The crystal

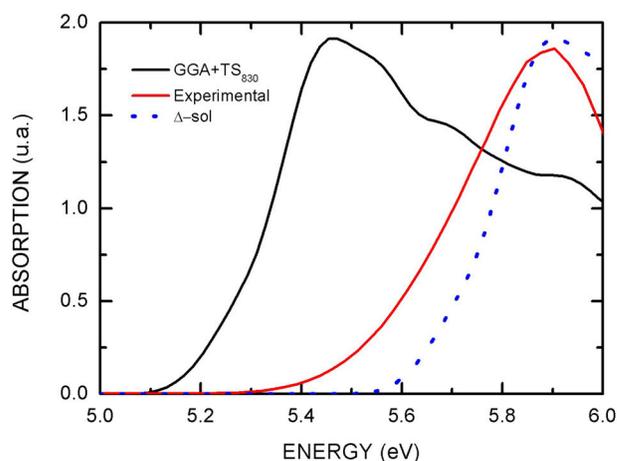


FIG. 9. Comparison between the optical absorption of the hydroxyurea crystal measured with nonpolarized light (solid red line) and the GGA +  $TS_{830}$  calculated curve (solid black line). The theoretical  $\Delta$ -sol corrected curve is shown as well (blue dots).

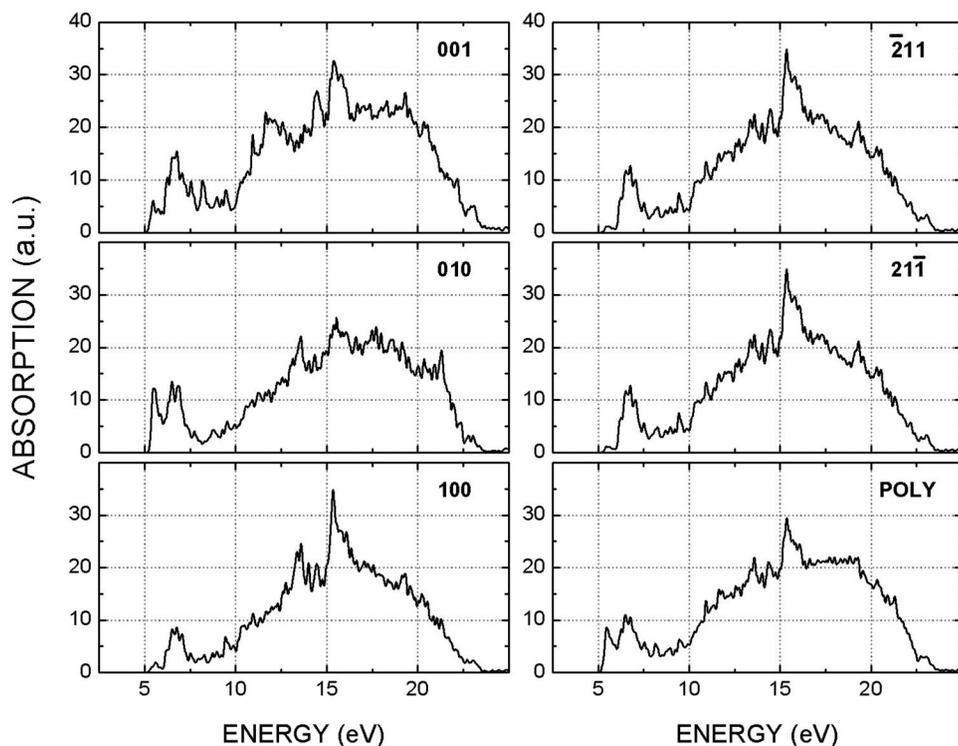


FIG. 10. Optical absorption of the hydroxyurea crystal calculated at the GGA + TS<sub>830</sub> level considering polarized light along different crystal planes and a polycrystalline (POLY) sample.

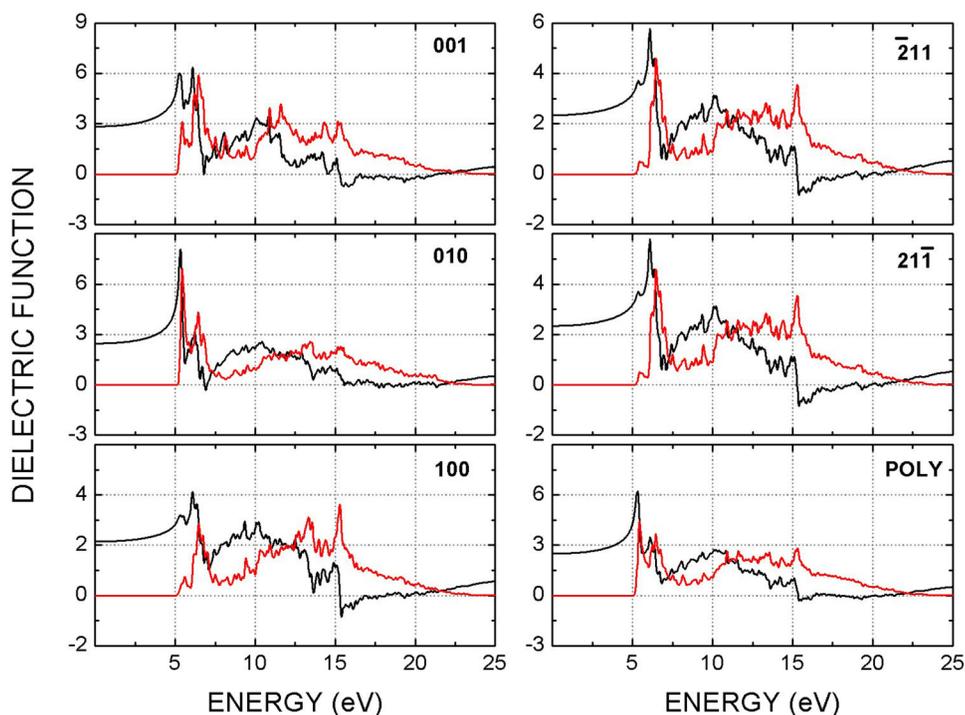


FIG. 11. Calculated dielectric function of the hydroxyurea crystal considering the incident polarized light along different crystal planes and a polycrystalline sample. The red curves represent the real part  $\epsilon_1(\omega)$ , and the black line represents the imaginary part,  $\epsilon_2(\omega)$ .

frontier orbitals corresponding to the HOMO and LUMO, HOVB (Highest Occupied Valence Band at  $\mathbf{k}=0$ ), and LUCB (Lowest Unoccupied Conduction Band at  $\mathbf{k}=0$ ) are also depicted in Fig. 8. The HOVB has main contributions from the  $2p$  orbitals of the nitrogen and oxygen atoms, looking very similar to the molecular HOMO. In the same fashion, the LUCB state resembles the LUMO state, with oxygen and nitrogen  $2p$  levels being important, but with strongest contribution from the  $2p$  orbitals of the carbon atom.

#### D. Optical properties

Figure 9 shows the theoretical and experimental optical absorption curves of the hydroxyurea crystal. After applying the  $\Delta$ -sol method to shift rigidly the theoretical band by 0.44 eV, the theoretical and experimental curves exhibit a nice agreement. On the other hand, the optical absorption calculated for polycrystalline samples and for the incident polarized light along different crystal-line planes (100, 010, 001,  $\bar{2}11$ , and  $2\bar{1}\bar{1}$ ) is shown in Fig. 10. The shape of the absorption curves for the  $\bar{2}11$  and  $2\bar{1}\bar{1}$  planes (coinciding with the molecular layers) is very similar to that of the 100 curve, with small peaks between about 5.2 and 7.5 eV and a pronounced peak at about 15.2 eV. By contrasting the optical absorption for the directions 100, 010, and 001, on the other hand, one can observe a strong degree of anisotropy, mostly in the 5 to 10 eV energy range and from 11 up to 17.5 eV. There is a pronounced peak at approximately 15 eV for all directions except 010 and a pronounced peak near 13 eV for the directions 010 and 100.

The real and imaginary parts of the dielectric function are shown in Fig. 11. The complex dielectric function is written as  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ . The imaginary part,  $\epsilon_2(\omega)$ , is directly proportional to the optical absorption already discussed. For the incident polarized light parallel to the molecular planes,  $\bar{2}11$  and  $2\bar{1}\bar{1}$ , the real and imaginary parts of the dielectric function are practically the same. For the 010 direction, the maximum of  $\epsilon_1$  occurs nearly at 5 eV, while for all other directions, the maximum is shifted up to 6 eV. At  $\omega = 0$ , the values for  $\epsilon_1$  are 2.86 for the 001 polarization, 2.44 for 010, 2.16 for 100, and 2.37 for  $\bar{2}11$  and  $2\bar{1}\bar{1}$ , respectively.

#### IV. CONCLUSIONS

Structural, optical, and electronic properties of the hydroxyurea crystal were calculated within the DFT framework, comparing the theoretical optical absorption spectra with the measured optical absorption and estimating the main electronic bandgap of the system. A comparison between three approaches for the exchange-correlation functional, LDA, GGA, and dispersion corrected GGA (GGA + TS) demonstrated that the latter provides the best agreement with previously published X-ray diffraction data for the structure of crystalline hydroxyurea, with largest deviation observed for  $a$  lattice parameter ( $-0.12 \text{ \AA}$  or  $-1.44\%$ ).

Analysis of the calculated Kohn-Sham electronic band structure revealed a main GGA + TS energy gap of 5.03 eV between the  $\alpha$  point in the valence band and the B point in the conduction band. Three other relevant gaps were also found, two direct and very close, 5.23 eV ( $A \rightarrow A$ ) and 5.22 eV ( $B \rightarrow B$ ), and another indirect of 5.26 eV ( $C \rightarrow Y$ ). These values are comparable with an estimate from the optical absorption curve, 5.33 eV. In an attempt to improve the DFT figures, we have also performed  $\Delta$ -sol correction

calculations, which predicted a better value (5.47 eV) for the bandgap. The energy gap for the water solvated hydroxyurea molecule was calculated through TD-DFT simulations as being 7.30 eV, the main contributions to the UV-Vis spectra of the hydroxyurea molecule being assigned. The electron density of states reveals that the top (bottom) of the valence (conduction) band originates mostly from the nitrogen (carbon)  $2p$  states. The frontier molecular orbitals in the crystal at  $\mathbf{k}=0$ , HOVB and LUCB, are very similar to the HOMO and LUMO states of molecular hydroxyurea in an aqueous solution, indicating the weak character of the intermolecular interactions in the solid state. Hirshfeld charge population estimates show that the O2 (carbonyl) atom is the most negatively charged for the hydroxyurea molecule in the crystal, followed by the N2, O1, and N1 atoms. The largest positive charge is assigned to the C1 atom, followed by hydrogen atoms H2, H3, and H4, with the same charge value and H1.

Finally, the computed optical properties (absorption and dielectric function) displayed a very strong anisotropy for the incident polarized light in the directions 100, 010, and 001, while the absorption curves for polarization along the  $\bar{2}11$  and  $2\bar{1}\bar{1}$  molecular planes were practically identical.

#### SUPPLEMENTARY MATERIAL

In the [supplementary material](#), there are data on bond length, bond angle, and atomic positions calculated with the functional GGA and LDA and compared with the experimental data.

#### ACKNOWLEDGMENTS

V.N.F. is a senior researcher from the Brazilian National Research Council (CNPq) and would like to acknowledge the financial support received during the development of this work from the Brazilian Research Agency CNPq. E.W.S.C. received financial support from the CNPq Project No. 304781/2016-9 and acknowledges the grant from FUNCAP/CNPq PRONEX PR2-0101-0006.01.00/15.

#### REFERENCES

- 1 R. D. Cançado and J. A. Jesus, *Rev. Bras. Hematol. Hemoter.* **29**, 203–206 (2007).
- 2 S. J. Neivitt, A. P. Jones, and J. Howard, in *Cochrane Database System Review*, edited by S. J. Neivitt (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2017).
- 3 A. Singh and Y.-J. Xu, *Genes* **7**, 99 (2016).
- 4 M. Sałdyka, *RSC Adv.* **3**, 1922 (2013).
- 5 A. Jabalameli, N. U. Zhanpeisov, A. Nowek, R. H. Sullivan, and J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* **101**, 3619 (1997).
- 6 B. B. Prasad and G. Rai, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **105**, 400 (2013).
- 7 I. V. Vrčeka, I. Kos, T. Weitner, and M. Biruš, *J. Phys. Chem. A* **112**, 11756 (2008).
- 8 B. Larsen and I. K. Jerslev, *Acta Chem. Scand.* **20**, 983 (1966).
- 9 H. Berman and S. H. Kim, *Acta Crystallogr.* **23**, 180 (1967).
- 10 N. Armagan, J. P. G. Richards, and A. A. Uraz, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **32**, 1042 (1976).
- 11 M. Remko, P. D. Lyne, and W. Graham Richards, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 5353 (1999).
- 12 M. Sałdyka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 15111 (2010).
- 13 J. Hoja, A. M. Reilly, and A. Tkatchenko, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **7**, e1294 (2017).

- <sup>14</sup>J. G. da Silva Filho, V. N. Freire, E. W. S. Caetano, L. O. Ladeira, U. L. Fulco, and E. L. Albuquerque, *Chem. Phys. Lett.* **587**, 20 (2013).
- <sup>15</sup>F. F. Maia, V. N. Freire, E. W. S. Caetano, D. L. Azevedo, F. A. M. Sales, and E. L. Albuquerque, *J. Chem. Phys.* **134**, 175101 (2011).
- <sup>16</sup>M. K. Y. Chan and G. Ceder, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 196403 (2010).
- <sup>17</sup>S. N. Costa, F. A. M. Sales, V. N. Freire, F. F. Maia, E. W. S. Caetano, L. O. Ladeira, E. L. Albuquerque, and U. L. Fulco, *Cryst. Growth Des.* **13**, 2793 (2013).
- <sup>18</sup>P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- <sup>19</sup>W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- <sup>20</sup>S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **220** (2005).
- <sup>21</sup>D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- <sup>22</sup>J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- <sup>23</sup>J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- <sup>24</sup>A. Tkatchenko and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 073005 (2009).
- <sup>25</sup>J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne, and V. Heine, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **47**, 4174 (1993).
- <sup>26</sup>H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- <sup>27</sup>B. G. Pfrommer, M. Côté, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *J. Comput. Phys.* **131**, 233 (1997).
- <sup>28</sup>P. J. Hasnip, K. Refson, M. I. J. Probert, J. R. Yates, S. J. Clark, and C. J. Pickard, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **372**, 20130270 (2014).
- <sup>29</sup>J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Balduz, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).
- <sup>30</sup>M. J. Frisch, G. W. Trucks, G. E. Schlegel, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz *et al.*, Gaussian Inc., Revision A.02 (2009).
- <sup>31</sup>C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- <sup>32</sup>S. Miertuš, E. Scrocco, and J. Tomasi, *Chem. Phys.* **55**, 117 (1981).
- <sup>33</sup>T. Lu and F. Chen, *J. Comput. Chem.* **33**, 580 (2012).
- <sup>34</sup>N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt, and K. M. Langner, *J. Comput. Chem.* **29**, 839 (2008).
- <sup>35</sup>M. Fox, *Optical Properties of Solids* (Oxford University Press, New York, 2001).
- <sup>36</sup>S. K. Medeiros, E. L. Albuquerque, F. F. Maia, E. W. S. Caetano, and V. N. Freire, *Chem. Phys. Lett.* **435**, 59 (2007).
- <sup>37</sup>C. A. Barboza, J. M. Henriques, E. L. Albuquerque, V. N. Freire, J. A. P. da Costa, and E. W. S. Caetano, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 155406 (2009).
- <sup>38</sup>R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- <sup>39</sup>F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **44**, 129 (1977).
- <sup>40</sup>R. G. Parr and W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4049 (1984).
- <sup>41</sup>R. Kinkar Roy, K. Hirao, S. Krishnamurty, and S. Pal, *J. Chem. Phys.* **115**, 2901 (2001).
- <sup>42</sup>R. K. Roy, S. Pal, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **110**, 8236 (1999).
- <sup>43</sup>E. R. Davidson and S. Chakravorty, *Theor. Chim. Acta* **83**, 319 (1992).
- <sup>44</sup>P. Bultinck, C. Van Alsenoy, P. W. Ayers, and R. Carb-Dorca, *J. Chem. Phys.* **126**, 144111 (2007).
- <sup>45</sup>P. Ayers, *Theor. Chem. Acc.* **115**, 370 (2006).
- <sup>46</sup>R. G. Parr, P. W. Ayers, and R. F. Nalewajski, *J. Phys. Chem. A* **109**, 3957 (2005).
- <sup>47</sup>T. Verstraelen, S. V. Sukhomlinov, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, and K. S. Smirnov, *J. Phys. Chem. C* **116**, 490 (2012).
- <sup>48</sup>M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **34**, 5390 (1986).
- <sup>49</sup>P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, and W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 146401 (2008).
- <sup>50</sup>M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1418 (1985).
- <sup>51</sup>T. Lu and F. W. Chen, *Acta Chim. Sin.* **69**, 2393 (2011).

# Structural and Optoelectronic Properties of the $\alpha$ -, $\beta$ -, and $\gamma$ -Glycine Polymorphs and the Glycine Dihydrate Crystal: A DFT Study

J. S. Rodríguez,<sup>†</sup> G. Costa,<sup>†</sup> M. B. da Silva,<sup>⊥,Ⓢ</sup> B. P. Silva,<sup>†</sup> L. J. Honório,<sup>‡</sup> P. de Lima-Neto,<sup>§</sup> R. C. R. Santos,<sup>§</sup> E. W. S. Caetano,<sup>\*,||</sup> H. W. L. Alves,<sup>‡</sup> and V. N. Freire<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, 60440-900 Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>‡</sup>Universidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Ciências Naturais, Praça Dom Helvécio, 74, 36301-160 São João del-Rei, Minas Gerais, Brazil

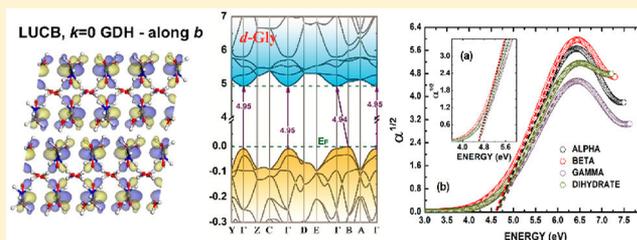
<sup>§</sup>Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, 60440-554 Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>||</sup>Departamento de Física e Matemática, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Campus Fortaleza, 60040-531 Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>⊥</sup>E. E. M. Auton Aragão, Praça São Sebastião 1029, Centro, 62250-000 Ipu, Ceará, Brazil

## Supporting Information

**ABSTRACT:** Density functional calculations were performed to study the properties of the three main glycine solid-state polymorphs  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  and the glycine dihydrate (GDH) crystal. Optimized unit cell geometries, Kohn–Sham electron energy bands, electron densities of states, population charges, carrier effective masses, optical absorption, and complex dielectric functions were obtained for each glycine system using a GGA functional plus the TS dispersion correction, leading to lattice parameters very close to the experimental values. The theoretical fundamental gaps of all glycine crystals are indirect and near 5 eV. The carrier effective masses are anisotropic and especially heavy ( $\sim 26$  free electron masses at most) for holes in the case of the GDH crystal. The optical absorption and the dielectric function are very sensitive to the polarization of light in all glycine-based crystals.



## 1. INTRODUCTION

Amino acids are organic compounds with at least one amino and one acid group, so by this definition, there are infinitely many possible amino acid variants. In living organisms, however, nature uses (mostly) 20 amino acids to build proteins. They form molecular crystals stabilized by hydrogen bonds and salt bridges, which determine their mechanical, electronic, and optical properties.<sup>1</sup> In the last few years, many applications have been proposed combining amino acids and nanotechnology. For example, amino acid functionalization of graphene has produced soluble nanostructures able to retain the conductivity of pristine graphene to be used as an ultrasensitive biosensor.<sup>2</sup> Chiral polymer nanoparticles employing amino acids were used as nucleating agents for the selective crystallization of racemic amino acid mixtures,<sup>3</sup> while stable fluorescent amino acid nanotubes made of tryptophan and tyrosine were demonstrated.<sup>4</sup> Self-assembly of chiral cysteine with Cd cations has produced biocoordination polymer nanowires with semiconducting characteristics.<sup>5</sup> Carbon dots functionalized with glycine, L-valine, and L-isoleucine exhibited blue fluorescence and were proposed as bioimaging probes.<sup>6</sup> As a matter of fact, the preparation of complex self-assembled nanostructures from amino acids, such as fibers, capsules, nanorods, nanoflakes, and nanotubes, is a new field of research with great potential uses in the

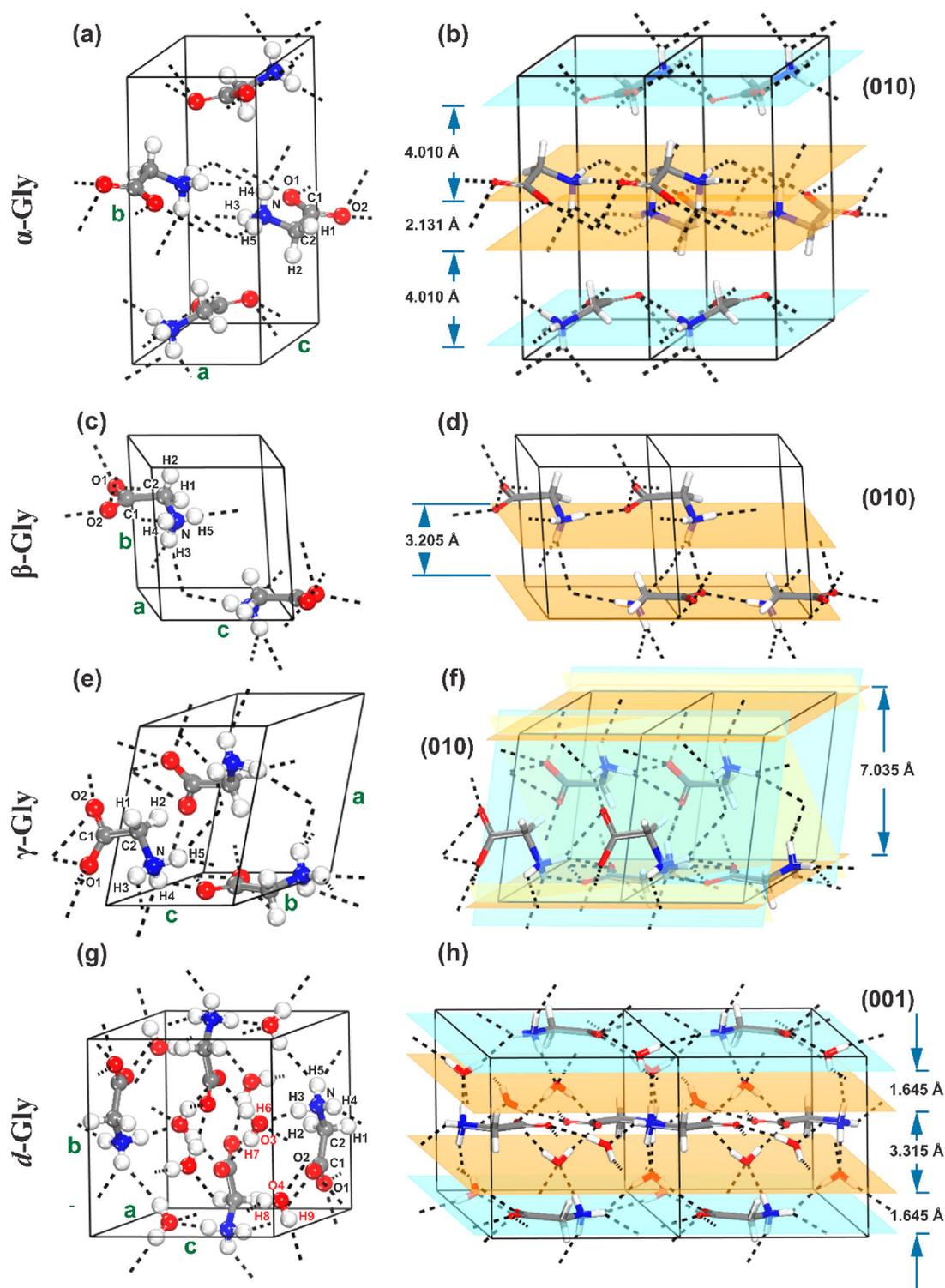
pharmacological and materials sciences.<sup>7</sup> Thus, a better understanding of the electronic and optical properties of amino acid systems, including amino acid molecular crystals, can provide very useful information for the development of novel amino acid based nanostructures.

On this subject, our research group has published already several papers investigating the structural, optical, electronic, and vibrational properties of amino acid and DNA nucleobase crystals.<sup>8–17</sup> In particular, glycine, the simplest amino acid, whose lateral chain is formed by a single hydrogen atom, is present in small amounts in most proteins and acts as an inhibitory neurotransmitter of the central nervous system.<sup>18</sup> Structurally, under ambient conditions, one can find three crystalline polymorphs of glycine, labeled  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -glycine (however, one must not confuse these labels with a similar nomenclature used to distinguish structural molecular isomers of more complex amino acids, such as alanine). The three polymorphs of glycine have exactly the same molecular unit, the most stable form at room temperature and pressure being  $\gamma$ -glycine, in spite of the fact that it does not crystallize easily in solution.<sup>19</sup> Its unit cell is trigonal and exhibits piezoelectric<sup>20,21</sup>

Received: May 5, 2019

Revised: July 25, 2019

Published: August 21, 2019



**Figure 1.** (a) The  $\alpha$ -glycine unit cell. (b) Bilayer planes of  $\alpha$ -glycine. (c) The  $\beta$ -glycine unit cell. (d) Interacting  $\beta$ -glycine layers. (e) The  $\gamma$ -glycine unit cell. (f) Hydrogen bonds of  $\gamma$ -glycine. (g) The  $d$ -glycine unit cell. (h) Layers of  $d$ -glycine.

and nonlinear optical properties.<sup>22–24</sup> The metastable  $\beta$  crystal was characterized by Iitaka in 1960<sup>25</sup> and refined by Drebuschak et al. in 2002.<sup>26</sup> It has a monoclinic structure with a layered pattern of molecules, transforming into either the  $\alpha$  or  $\gamma$  form in the presence of humid air, also exhibiting strong piezoelectric characteristics.<sup>27</sup> The  $\alpha$  crystal is easily grown in aqueous solutions and has a monoclinic unit cell with double layers of glycine molecules connected through

hydrogen bonds.<sup>28,29</sup> The optical and electronic band structure of  $\alpha$ -glycine were investigated experimentally and theoretically by Flores et al., revealing an indirect gap of nearly 4.9 eV and a significant degree of optical anisotropy.<sup>8</sup> Other phases of glycine ( $\delta$  and  $\epsilon$ ) can also exist at high pressures.<sup>30,31</sup> A systematic *ab initio* study of the glycine polymorphs was published by Chisholm et al.<sup>32</sup> in 2005, who employed density functional theory calculations to investigate the relative

Table 1. DFT-Calculated Unit Cell Parameters of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  Polymorphs of Glycine<sup>a</sup>

functional	<i>a</i>	$\Delta a$	<i>b</i>	$\Delta b$	<i>c</i>	$\Delta c$	$\beta$	$\Delta\beta$	$\delta_1$	$\Delta\delta_1$	$\delta_2$	$\Delta\delta_2$	<i>V</i>	$\Delta V$
$\alpha$ -Gly														
exptl <sup>39</sup>	5.107		12.040		5.460		111.82		4.010		2.131		311.67	
LDA <sub>850</sub>	4.966	-0.141	11.341	-0.699	5.372	-0.088	111.13	-0.69	3.694	-0.316	2.023	-0.108	282.2	-29.47
GGA <sub>850</sub>	5.224	0.117	12.759	0.719	5.479	0.019	109.16	-2.66	4.307	0.297	2.192	0.061	344.96	33.29
GGA+TS <sub>850</sub>	5.129	0.022	11.931	-0.109	5.462	0.002	110.62	-1.20	4.037	0.027	2.118	-0.013	312.82	1.15
GGA+TS <sub>1100</sub>	5.120	0.013	11.969	-0.071	5.462	0.002	111.12	-0.70					312.21	0.54
$\beta$ -Gly														
exptl <sup>39</sup>	5.094		6.286		5.383		113.21		3.205				158.44	
LDA <sub>850</sub>	4.928	-0.166	5.901	-0.385	5.316	-0.067	113.91	0.7	2.849	-0.356			141.33	-17.11
GGA <sub>850</sub>	5.149	0.055	6.624	0.338	5.424	0.041	111.61	-1.6	3.313	0.108			172	13.56
GGA+TS <sub>850</sub>	5.092	-0.003	6.333	0.047	5.399	0.016	112.7	-0.51	3.174	-0.031			160.62	2.18
GGA+TS <sub>1100</sub>	5.090	-0.004	6.320	0.034	5.394	0.011	112.69						160.09	
$\gamma$ -Gly														
exptl <sup>39</sup>	7.035		7.035		5.481				7.035				234.91	
LDA <sub>850</sub>	6.774	-0.261	6.774	-0.261	5.396	-0.085			6.774	-0.261			214.45	-20.46
GGA <sub>850</sub>	7.783	0.748	7.783	0.748	5.395	-0.086			7.783	0.748			283.01	48.1
GGA+TS <sub>850</sub>	7.077	0.042	7.077	0.042	5.493	0.012			7.077	0.042			238.28	3.37
GGA+TS <sub>1100</sub>	7.077	0.042	7.077	0.042	5.493	0.012			7.077	0.042			238.28	3.37

<sup>a</sup>For the sake of comparison, the experimental values of Perlovich et al.<sup>39</sup> are also shown. The parameters *a*, *b*, and *c* and their deviations  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ , and  $\Delta c$  relative to the experimental data are given in Å, the volume *V* and its deviation  $\Delta V$  are given in Å<sup>3</sup>, and the angles  $\beta$  and  $\Delta\beta$  are given in degrees. Interplanar distances  $\delta_1$  and  $\delta_2$  and their variation with respect to the experimental data,  $\Delta\delta_1$  and  $\Delta\delta_2$ , in Å, are shown as well.

stabilities of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, and  $\delta$ -glycine and other alternative structures, demonstrating that the relative energies of these systems are dependent on the choice of the exchange-correlation functional. In particular, the local density approximation (LDA) was shown to be able to predict correctly the order of stability as  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\delta$ , in agreement with thermochemical studies, while the generalized gradient approximation (GGA) was unable to reproduce the same result due to the underestimation of the interatomic forces. An adequate combination of many-body dispersion interactions within the GGA framework, however, leads to an accurate description of the energetic ordering of the three main glycine crystals.<sup>33</sup>

The dihydrate form of glycine can be relevant for the understanding of the glycine crystallization process and is possibly the crystal form of glycine found in extraterrestrial sources, considered in some hypotheses as relevant for the origin of life on Earth.<sup>34</sup> A metastable monoclinic glycine dihydrate (GDH) crystal can be obtained by quenching an aqueous glycine solution in liquid nitrogen and keeping the temperature at 208 K.<sup>35,36</sup> Xu et al.<sup>37</sup> have reported the structure of this crystal by combining computational crystal-structure prediction using DFT calculations and X-ray diffraction data. In their work, a systematic search employing evolutionary algorithms combining classical and DFT tight binding methods was carried out to obtain relaxed structures used as input unit cells to be optimized using the optB88 dispersion corrected functional.<sup>38</sup> The simulations correctly predicted the energy ordering of the polymorphs experimentally observed. The GDH structure evaluated with this methodology was in excellent agreement with X-ray diffraction measurements.

In this work, we present for the first time a systematic study on the structural, electronic, and optical properties of the three main glycine crystal polymorphs,  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ , together with results for the glycine dihydrate crystal using a dispersion-corrected exchange-correlation functional within the generalized gradient approximation (GGA). Optimized lattice constants, bulk moduli, charge populations, Kohn–Sham

band structures and gaps, electron partial densities of states, and electron and hole effective masses were obtained. For the optical absorption and dielectric functions, three distinct polarization planes of incident light were taken into account, as well as the case of a polycrystalline sample. For  $\alpha$ -glycine, a direct comparison between the theoretical and experimental optical absorption curves was performed. The energy as a function of the unit cell volume was evaluated using the Vinet equation of state.

## 2. MATERIALS AND METHODS

**2.1. Crystallographic Data.** The  $\alpha$ -glycine crystal has a primitive monoclinic unit cell with four zwitterionic molecular units ( $Z = 4$ ). Its space group is  $P2_1/n$  (No. 14). The glycine molecules form van der Waals stacked bilayers along the *b* direction, with each bilayer being held by hydrogen bonds (six per glycine molecule, see Figure 1a,b). The bilayer thickness is of about 2.1 Å, while the distance between adjacent bilayers is of about 4 Å. There are three hydrogen bonds involving the amine and carboxyl groups: N–H3...O2, N–H4...O2, and N–H5...O1. The  $\beta$ -glycine unit cell is monoclinic, with  $Z = 2$  and space group  $P2_1$  (No. 4). Structurally, it is made of monolayers of glycine zwitterions stacked along the *b* direction, with each layer being held by the N–H5...O2 shortest hydrogen bonds pointing along the *ac* plane and the stacked layers being attached to one another through the longest bifurcated N–H3...O1 and N–H3...O2 hydrogen bonds, nearly aligned to the *b* axis (see Figure 1c,d). The C–O bonds are almost equivalent in length. In the case of  $\gamma$ -glycine, we have a primitive hexagonal unit cell with  $Z = 3$  and space group  $P3_2$  (No. 145). Parallel to the *c* direction, the structure of  $\gamma$ -glycine is maintained by the N–H5...O1 hydrogen bonds, while within the *ab* plane, the N–H3...O2 and N–H4...O1 hydrogen bonds form helicoidal structures that, when they are viewed along *c*, produce triangular motifs connecting stackings of three glycine molecules (which turn into one another through a screw axis), the first being larger in size than the second (see Figure 1e,f). Finally, the monoclinic glycine dihydrate (GDH) crystal belongs to the  $P2_1/c$  space group (No. 14) and contains four glycine zwitterions and eight water molecules in its unit cell. This structure is much more complex than the pure glycine polymorphs. In it, each glycine molecule forms hydrogen bonds with seven distinct neighbor water molecules, while each water molecule forms hydrogen bonds with three or four glycine molecules (see Figure 1g,h). Thus, the glycine molecules are kept

Table 2. DFT-Calculated Unit Cell Parameters of the Glycine Dihydrate Crystal<sup>a</sup>

functional	<i>a</i>	$\Delta a$	<i>b</i>	$\Delta b$	<i>c</i>	$\Delta c$	$\beta$	$\Delta\beta$	$\delta_1$	$\Delta\delta_1$	$\delta_2$	$\Delta\delta_2$	<i>V</i>	$\Delta V$
exptl <sup>37</sup>	8.959		8.216		7.614		104.26		3.315		1.645		543.20	
LDA <sub>850</sub>	8.578	−0.381	8.051	−0.165	7.148	−0.466	103.56	−0.70	3.118	−0.197	1.542	−0.103	479.92	−63.28
GGA <sub>850</sub>	9.185	0.226	8.182	−0.034	7.800	0.186	94.43	−9.83	3.399	0.084	2.131	0.486	584.49	41.29
GGA +TS <sub>850</sub>	8.982	0.023	8.180	−0.036	7.442	−0.172	100.12	−4.14	3.325	0.01	1.748	0.103	538.31	−4.89
GGA +TS <sub>1100</sub>	8.979	0.020	8.181	−0.035	7.442	−0.172	100.12	−4.14					538.27	−4.93

<sup>a</sup>For the sake of comparison, the refined experimental data of Xu et al.<sup>37</sup> are also shown. The parameters *a*, *b*, and *c* and their deviations  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ , and  $\Delta c$  relative to the experimental data are given in Å, the volume *V* and its deviation  $\Delta V$  are given in Å<sup>3</sup>, and the angles  $\beta$  and  $\Delta\beta$  are given in degrees. Interplanar distances  $\delta_1$  and  $\delta_2$  and their variation with respect to the experimental data,  $\Delta\delta_1$  and  $\Delta\delta_2$ , in Å, are shown as well.

much more apart from one another in comparison with the  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -glycine polymorphs, leading to much weaker interactions between them, a feature unique among other known amino acid hydrates.<sup>37</sup> Almost parallel to the *b* axis, we have the O4–H4B···O2 hydrogen bond, while the N–H1C···O4, O3–H3A···O1, and O3–H3B···O1 bonds are not perfectly aligned to *b*. Parallel to the *ac* plane, one finds the O4–H4A···O2 hydrogen bond and, not so well aligned, the N–H1A···O3 and N–H1B···O3 hydrogen bonds. Layers of glycine and water molecules approximately 3.3 Å thick are connected through the hydrogen bonds along *b* with a separation of 1.6 Å.

**2.2. Experimental Measurements.** Anhydrous  $\alpha$ -glycine powder with purity >99% was purchased from Sigma-Aldrich. X-ray diffraction measurements were performed to check the monoclinic crystal structure (data not presented here). The powder was mixed with KBr to form an anhydrous glycine–KBr pellet. A Varian Cary 5000 UV–visible–NIR spectrophotometer equipped with solid sample holders was used to measure the optical absorption of the sample, which was recorded in the 200–800 nm wavelength range (6.21–1.55 eV). The raw data were subjected to background removal and baseline correction afterward.

**2.3. DFT Computational Details.** The initial unit cell parameters and atomic positions of the three glycine polymorphs were obtained from the experimental X-ray data of Perlovich et al.<sup>39</sup> (see Table 1), while for the dihydrate the initial structure was the outcome of the refinement performed by Xu et al.<sup>37</sup> (Table 2). DFT calculations were carried out as implemented in the CASTEP<sup>40,41</sup> code. Plane wave basis sets with different energy cutoffs (850 and 1100 eV) were tested to ensure the calculations were well converged with respect to total energy variation and forces per atom. At the end of the tests, direct comparison between the results for plane wave energy cutoffs of 850 and 1100 eV showed that the smallest energy value provides well-converged geometries. Norm-conserving pseudopotentials<sup>42</sup> were adopted to represent the valence electrons with the following configurations: 1s<sup>1</sup> for H, 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup> for C, 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup> for N, and 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup> for O. For the sake of comparison, the LDA functional parametrized by Ceperley–Alder–Perdew–Zunger<sup>43,44</sup> and the GGA functional proposed by Perdew, Burke, and Ernzerhof<sup>45</sup> were employed to perform structural optimizations as well. The scheme of Tkatchenko–Scheffler<sup>46</sup> for dispersion correction was added to the GGA exchange–correlation functional to obtain the definitive results in our work. This is necessary because standard DFT approximations are unable to take into account long-range correlations in the exchange–correlation potential on which the van der Waals intermolecular interactions depend. Among the strategies to correct DFT calculations to describe dispersive forces, one can mention semiempirical corrections to the exchange–correlation energy,<sup>47,48</sup> effective atom-centered nonlocal potentials,<sup>49</sup> explicit evaluation of nonlocal correlation energy,<sup>38,50,51</sup> and the addition of pairwise corrections to the internuclear energy with short-range damping, the last including the Tkatchenko–Scheffler scheme. As a matter of fact, the TS correction has been employed to describe many molecular crystals with very good accuracy using the GGA-PBE functional, including the prediction of properties related to second-order derivatives on the total energy. Nevertheless, it is also true that the dispersion energy is due to many-body quantum effects that are way beyond the ability of pairwise

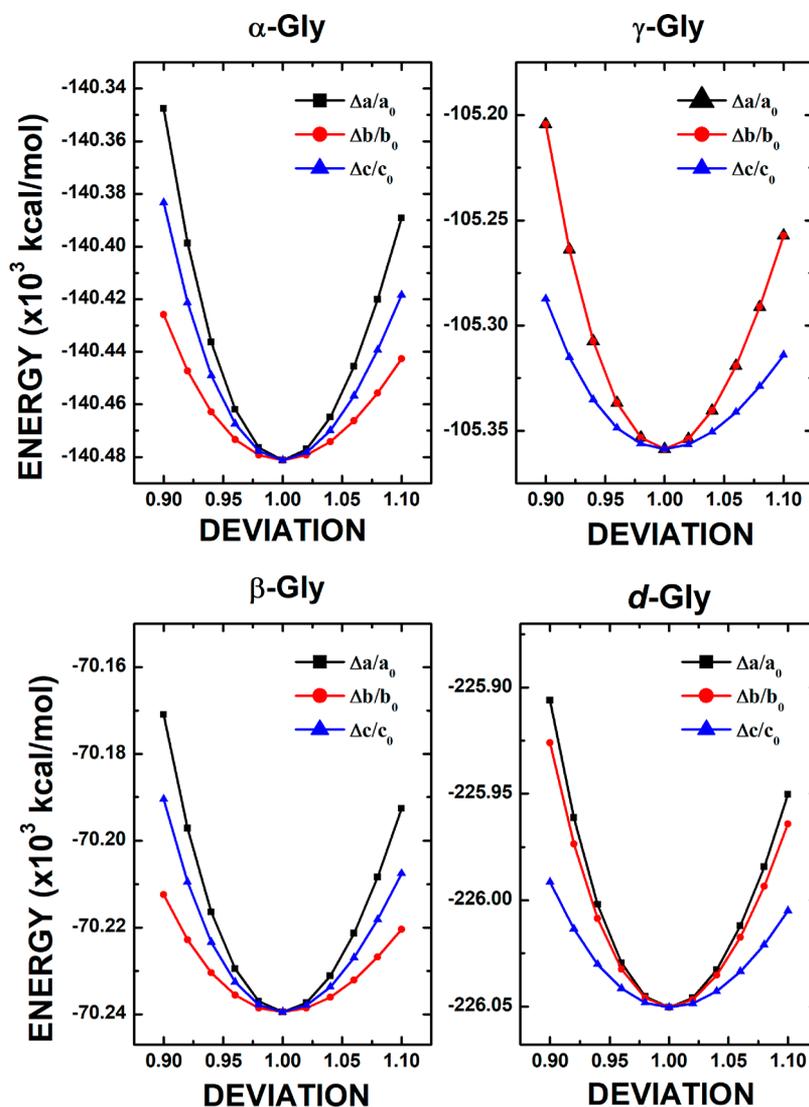
energy corrections. One way to improve them was also proposed by the group of Tkatchenko<sup>52</sup> using an auxiliary set of quantum harmonic oscillators to mimic the dipole response of a periodic system, taking into account its electron density. This strategy is able to improve the energetic description over the pairwise methodology to the point of reaching numerical figures within experimental uncertainties. The computational cost of this approach, however, is significantly higher and, given the good accuracy of the TS pairwise method for the evaluation of structural properties, we have opted for using it to optimize the geometry of the glycine polymorphs and the GDH crystal in this work.

Relaxation of the atomic positions, lattice parameters, and unit cell angles was performed in accord with these convergence thresholds: total energy variation less than  $0.5 \times 10^{-5}$  eV/atom, maximum force per atom less than 0.01 eV/Å, pressure below 0.02 GPa, and maximum atomic displacement no larger than  $10^{-4}$  Å. Unit cell optimizations employed the BFGS minimizer,<sup>53</sup> with self-consistent field convergence being achieved after the total energy/atom changed by less than  $0.5 \times 10^{-5}$  eV and the electron energy levels changed by less than  $0.125 \times 10^{-6}$  eV considering a convergence window of three cycles. Monkhorst–Pack<sup>54</sup> grids of  $5 \times 2 \times 5$ ,  $5 \times 4 \times 5$ ,  $4 \times 4 \times 6$ , and  $3 \times 3 \times 3$  points were selected to evaluate integrals in reciprocal space for  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -glycine and GDH, respectively, these values being selected to ensure adequate accuracy. The crystal electronic states corresponding to the HOMO and LUMO orbitals of a single glycine molecule were evaluated using the DMOL3 code<sup>55</sup> using the GGA+TS functional and a double numerical plus polarization (DNP) basis set with convergence tolerances identical with those adopted for the CASTEP computations. Kohn–Sham band structures for each crystal were obtained together with the respective electron partial densities of states. At the valence and conduction band extrema, hole and electron effective masses were estimated through a quadratic fit of the corresponding band curves. The optical absorption and the dielectric function curves for polarized light along a set of three crystalline planes (100, 010, and 001) and in the case of a polycrystalline sample were calculated using the same methodology of our previous work for  $\alpha$ -glycine.<sup>8</sup> All computations were performed in a workstation with two Intel E5-2450 Xeon processors, 128 GB of RAM, and 1 TB of hard disk space.

In order to investigate the equilibrium properties of the glycine and glycine dihydrate crystals, we have evaluated the dependence of the unit cell total energy as a function of its volume preserving each unit cell symmetry. The calculated results were fitted by applying the Vinet equation of state.<sup>56</sup>

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Crystal Structures and Elastic Properties.** The optimized lattice parameters of the three glycine polymorphs are shown in Table 1. For each polymorph, the same set of functionals was used: LDA, GGA, and GGA+TS dispersion correction. Two energy cutoffs were tested to ensure good basis set convergence of the GGA+TS geometries: 850 and 1100 eV. The experimental lattice parameters of ref 39 are also shown to identify the approach that provides better agreement



**Figure 2.** DFT calculated total energy  $E$  variation for the  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, and  $d$ -glycine polymorphs as a function of the volume, fitted by the Vinet equation of state for the GGA+TS<sub>1100 eV</sub> data.

between theory and experiment. Unit cell volumes and interplanar distances are presented as well.

For the GGA+TS calculations, increasing the cutoff energy from 850 to 1100 eV leads to unit cell relative volume changes of only  $-0.19\%$  ( $\alpha$ ),  $-0.33\%$  ( $\beta$ ), and  $0\%$  ( $\gamma$ ), which indicates that the GGA+TS calculations are well converged at 850 eV. Comparing the converged structures at 850 eV with the experimental measurements, one can see that the LDA lattice parameters are in general smaller than the X-ray data, which is already expected due to the tendency of LDA to overestimate the interatomic forces. The GGA functional, in contrast, tends to underestimate the interatomic forces, leading to larger lattice parameters when a comparison is made with the experimental values. However, if we switch to the GGA+TS functional, the relative differences between theory and experiment are very small:  $0.4\%$ ,  $-0.9\%$ , and  $0.04\%$  for  $a$ ,  $b$ , and  $c$ , respectively, in the case of  $\alpha$ -glycine;  $-0.06$ ,  $0.7$ , and  $0.3\%$  for  $a$ ,  $b$ , and  $c$ , in that order, for the  $\beta$  crystal;  $0.6$  and  $0.2\%$  for  $a = b$ ,  $c$  for  $\gamma$ -glycine. Unit cell volume relative errors at the GGA+TS level are  $0.37\%$  ( $\alpha$ ),  $1.4\%$  ( $\beta$ ), and  $1.4\%$  ( $\gamma$ ). These values are much better than those obtained by Marom et al.<sup>33</sup> using a similar methodology (PBE+TS) but a different

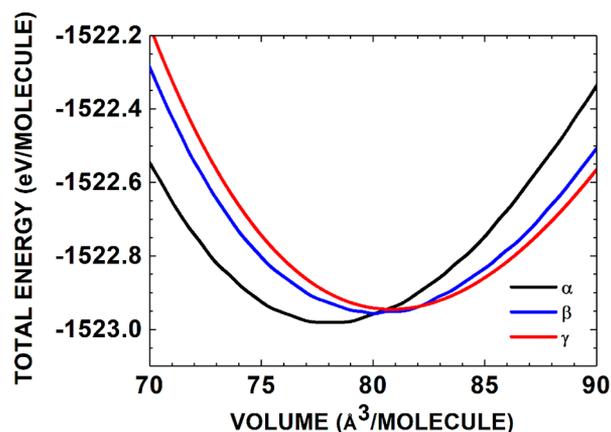
basis set. The  $\beta$  angle of the monoclinic unit cells for the  $\alpha$ - and  $\beta$ -glycine crystals within the GGA+TS approach with cutoff of 850 eV are  $1.1$  and  $0.5\%$  smaller than experiment, again confirming the greater accuracy of the gradient corrected exchange-correlation functional. The interplanar distance between the glycine bilayers in the  $\alpha$  crystal ( $\delta_1$ ) is also well described by the GGA+TS approach, with relative error of only  $0.67\%$ , while the bilayer thickness ( $\delta_2$ ) is larger than the experimental data by only  $0.61\%$ . If one consider  $\beta$ -glycine, the  $\delta_1$  distance between adjacent layers is  $0.97\%$  smaller than the measured distance using the GGA+TS functional.

In Table 2 one can see the structural parameters obtained after the geometry optimization for the glycine dihydrate (GDH) crystal. Again, as observed for the glycine polymorphs, a good degree of convergence is achieved for the lattice parameters evaluated using an energy cutoff of 850 eV. The unit cell volume change when one increases the cutoff energy from 850 to 1100 eV is  $-0.04 \text{ \AA}^3$  for the GGA+TS calculation. The GGA+TS lattice parameters at 850 eV are very close to those obtained by Xu et al.,<sup>37</sup> with an error of  $0.26\%$  for  $a$ ,  $-0.44\%$  for  $b$ , and  $-2.2\%$  for  $c$ . Considering the  $\beta$  angle of the monoclinic unit cell, however, the GGA+TS error is  $-4.0\%$ .

The  $\delta_1$  length, which measures the thickness of each molecular layer in GDH, is 0.3% larger according to the GGA+TS calculation at 850 eV, while the distance between layers ( $\delta_2$ ) has an error of +6%. Overall, for all glycine polymorphs and the glycine dihydrate crystal, the GGA+TS calculations at 850 eV are the most accurate and therefore this functional will be used to evaluate the optoelectronic properties of these crystals. More details on the calculated structural properties of the glycine polymorphs and glycine dihydrate can be found in Tables S1–S4 in the Supporting Information.

The relative stability of the glycine polymorphs can be assessed through the unit cell total energy and their elastic properties from their bulk modulus. Figure 2 shows the dependence of the total unit cell energy of  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -glycine as a function of the unit cell volume employing the Vinet equation of state<sup>56</sup> for the optimized structures at 1100 eV using the GGA+TS functional, which predicts the ordering  $\alpha > \beta > \gamma$ , distinct from the experimental ordering  $\gamma > \alpha > \beta$ . This must be contrasted with the study performed by Lund et al.,<sup>57</sup> which used a genetic algorithm search to find the lowest energy polymorphs of pure glycine crystals. Employing the Quantum Espresso code and a GGA dispersion corrected functional (GGA+D2), they were able to predict the right ordering of energies for the three glycine polymorphs, indicating that the energetic profile of these molecular crystals is very sensitive to the choice of the dispersion correction methodology. The dependence of total energy on volumetric changes in our study was performed in such a way that the unit cell symmetry was preserved, the calculations being done, for example, by modifying the unit cell lattice parameter  $a$  respecting  $b/a$  and  $c/a$  ratios of the optimized geometry. This process resembles the application of a hydrostatic pressure on the crystals (which, as is well known, keeps the unit cell symmetry) in order to obtain their total energy values. This avoids the need to relax the atomic positions at every step. The energy per molecule difference obtained between the  $\alpha$  and  $\beta$  structures in our work is about 20 meV, while the difference between the  $\beta$  and  $\gamma$  structures is of about 15 meV. These results, however, are within the range observed in the literature.<sup>58</sup> For example, the phases of glycine have differences of less than 1 kcal/mol or 40 meV, according to Marom et al.<sup>33</sup>

The bulk modulus  $B_0$  and its pressure derivative  $B_0'$  for the glycine polymorphs and dehydrated glycine found using the GGA+TS exchange-correlation functional were 1.424 Mbar and 3.6 for  $\alpha$ -glycine, 1.385 Mbar and 3.5 for  $\beta$ - and  $\gamma$ -glycine, and 1.115 Mbar and 3.5 for GDH. Therefore,  $\alpha$ -glycine is harder to compress in comparison with the other crystals. As shown in Figure 1, this structure indicates that each stacking layer is disposed perpendicular to the previous one (and this does not occur in the other modifications). This layer disposition increases both the interlayer and the H bridge interactions in this polymorph when pressure is applied. The evaluated order of compressibility is  $\alpha > \beta > \gamma > \text{GDH}$ , with GDH being more compressible probably due to the weak interaction between the glycine molecules in this crystal, once the presence of water molecules increases both the number of H bonds and the interlayer distances as well. We can infer from the obtained results that the evaluated order of compressibility resistance is determined by the way the layers are disposed after the solidification process. Figure 3, on the other hand, reveals how the unit cell energy varies as the lattice parameters are modified relatively to their equilibrium values.

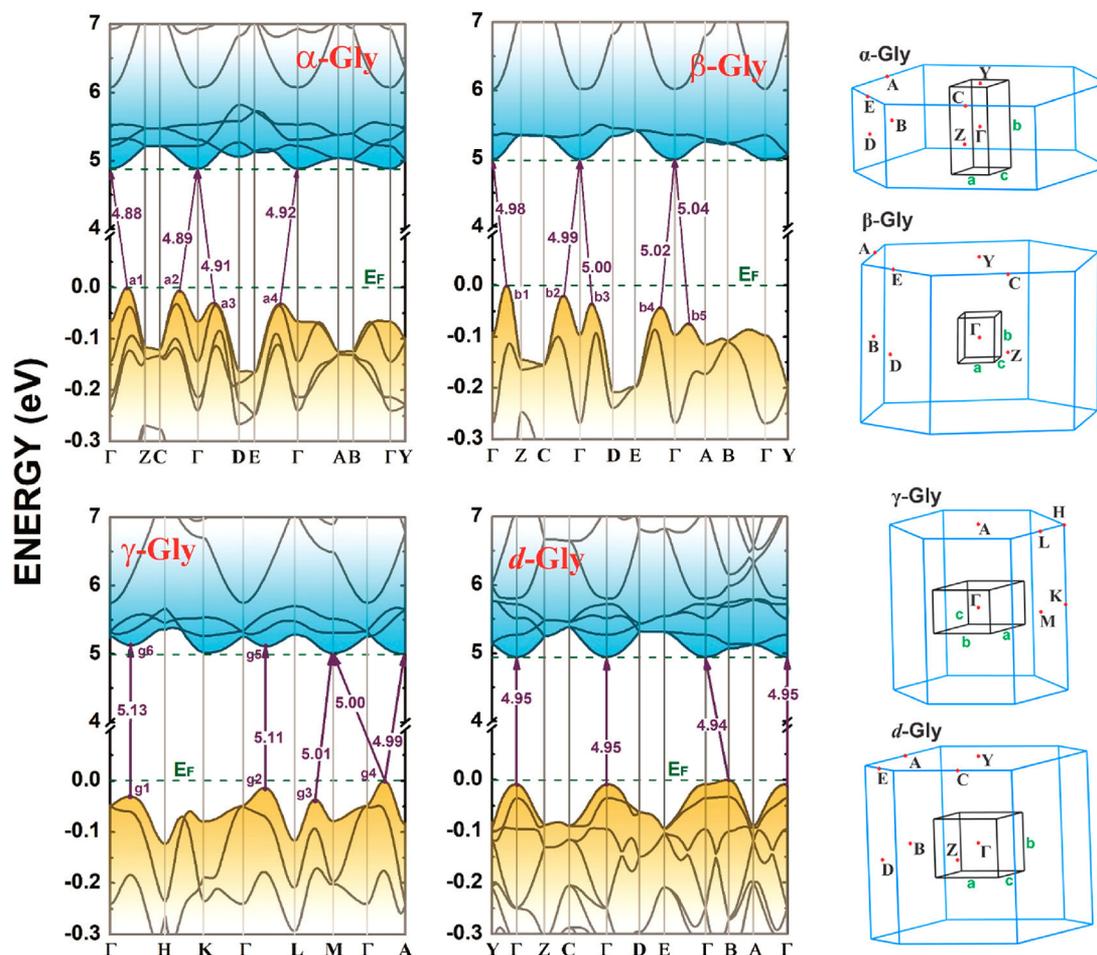


**Figure 3.** DFT calculated GGA+TS<sub>850 eV</sub> level of total energy  $E$  for the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  polymorph unit cells as a function of lattice parameters deviations  $\Delta a/a_0$ ,  $\Delta b/b_0$ , and  $\Delta c/c_0$  relative to the converged optimal parameters  $a_0$ ,  $b_0$ , and  $c_0$ , respectively.

For  $\alpha$ -glycine, changes along  $b$  and  $c$  exhibit curves with smaller dispersion than along  $a$ , which means that the polymorph is harder to deform along  $a$  (the stacked glycine layers interact only through van der Waals forces along the  $b$  axis and have more hydrogen bonds approximately aligned to the  $a$  direction). The same ordering is observed for  $\beta$ -glycine, while the  $\gamma$  phase is harder to deform along  $a$  and  $b$  and soft along  $c$  (only a single hydrogen bond,  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}1$ , is aligned to this direction). Finally, the GDH crystal presents larger dispersion for the total energy curves along  $a$  and  $b$  and less dispersion along  $c$ , as most hydrogen bonds are contained within the  $ab$  plane.

**3.2. Electronic Properties.** The evaluation of the electronic energy levels in a crystal requires a sampling of the first Brillouin zone (BZ) in the reciprocal space. Electron states are described by a wave vector  $k$  in the first BZ and a band number  $n$ . The insets at the right side of Figure 4 show the high-symmetry points chosen to evaluate the Kohn–Sham band structures for  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -glycine and GDH together with the respective unit cells in real space (in black) and in reciprocal space (in blue). One can note that the high-symmetry points for  $\alpha$ - and  $\beta$ -glycine and GDH are the same, as all of them are of the same type (monoclinic) and have closely related space groups. They are  $\Gamma(0,0,0)$ ,  $A(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $B(-\frac{1}{2}, 0, 0)$ ,  $C(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $D(-\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ,  $E(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $Y(0, \frac{1}{2}, 0)$ , and  $Z(0, 0, \frac{1}{2})$ . For  $\gamma$ -glycine, the chosen set of high-symmetry points is formed by  $\Gamma(0,0,0)$ ,  $A(0, 0, \frac{1}{2})$ ,  $H(-\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ ,  $K(-\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$ ,  $L(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , and  $M(0, \frac{1}{2}, 0)$ .

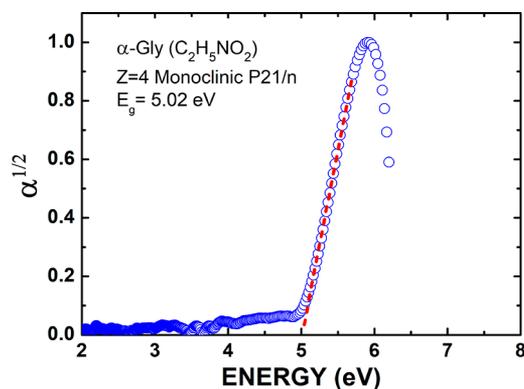
The calculated Kohn–Sham band structures in the energy range between  $-25$  and  $24$  eV are presented in Figure S1 in the Supporting Information. Here we have plotted only the band structures between  $-0.3$  and  $7$  eV, covering the main band gap between the top of the valence band and the bottom of the conduction band, as shown in Figure 4. From it, one can see that all three glycine polymorphs have very close indirect band gaps and that the number of band curves near the main band gap is larger for  $\alpha$ -glycine and GDH in comparison to  $\beta$ - and  $\gamma$ -glycine. The  $\alpha$ -glycine crystal, to begin with, has four transitions with similar energy, the smallest one (4.88 eV)



**Figure 4.** GGA+TS<sub>850 eV</sub> closeup calculated of the band structure around the region of the main energy band gap for  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  polymorphs and glycine dihydrate (*d*-Gly). The primitive unit cell shapes and their respective first Brillouin zones are shown on the right side.

involving the  $a_1$  point located between  $\Gamma$  and Z in the valence band and the  $\Gamma$  point in the conduction band. Other transitions are  $a_2 \rightarrow \Gamma$  ( $a_2$  between  $\Gamma$  and C) with 4.89 eV,  $a_3 \rightarrow \Gamma$  ( $a_3$  between  $\Gamma$  and D) with 4.91 eV, and  $a_4 \rightarrow \Gamma$  ( $a_4$  between  $\Gamma$  and E) with 4.92 eV (those were not identified in our previous work, while the direct  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  gap is practically the same, 4.94 eV<sup>8</sup>). The conduction band minimum, therefore, is at the center of the first Brillouin zone. For the  $\beta$  phase we have found five valence band maxima at  $b_1$  (along  $\Gamma Z$ ),  $b_2$  (along  $\Gamma C$ ),  $b_3$  (along  $\Gamma D$ ),  $b_4$  (along  $\Gamma E$ ), and  $b_5$  (along  $\Gamma A$ ), respectively, with transitions to the  $\Gamma$  point with energies of 4.98, 4.99, 5.00, 5.02, and 5.04 eV, respectively. In the case of  $\gamma$ -glycine, the four valence band maxima,  $g_1$  (between  $\Gamma$  and H),  $g_2$  ( $\Gamma L$ ),  $g_3$  (LM), and  $g_4$  ( $\Gamma A$ ), allow for electron states with possibility of transition to four minima of the conduction band at A, M,  $g_5$  (along  $\Gamma L$ ), and  $g_6$  (along  $\Gamma H$ ). The smallest gap occurs between  $g_4$  and A, being 4.99 eV, while the  $g_4 \rightarrow M$  excitation energy is 5.00 eV. The  $g_3 \rightarrow M$  gap energy is 5.01 eV. Direct transitions such as  $g_2 \rightarrow g_5$  and  $g_1 \rightarrow g_6$  have energies about 0.1 eV larger than the smallest indirect gaps. The glycine dihydrate crystal, on the other hand, has a main indirect gap of 4.94 eV between the B point in the valence band and the  $\Gamma$  point in the conduction band. This gap is just 0.01 eV below the direct  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  transition, a difference so small that it is reasonable to assume that a more accurate model for the electronic structure of the crystal can reveal a distinct picture, with a smaller direct gap.

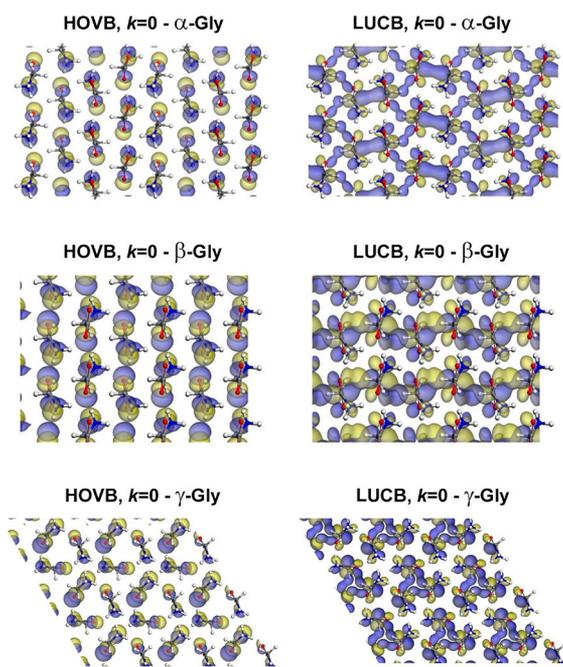
When comparing DFT energy band gaps with experimental values of the fundamental gap, one must have some caution, as exchange-correlation functionals within the Kohn–Sham approximation are unable to estimate excitation energies accurately due to the discontinuity of the true exchange-correlation energy as the number of electrons changes.<sup>59,60</sup> This limitation leads to a systematic underestimation of band gap energies for semiconductors and insulators and can be overcome by employing more sophisticated and computationally expensive methods, such as hybrid functionals<sup>61–64</sup> and electron self-energy GW calculations.<sup>65</sup> Nevertheless, our results allow us to suggest that all glycine polymorphs and the glycine dihydrate crystal have similar fundamental gap energies (theoretically near 5 eV) due to a set of close indirect band gaps within a range of 0.1 eV. If one considers this as a trend of these materials, one can estimate a lower limit for the real fundamental energy gap by considering the optical gap obtained from light absorption experiments performed on just one of them. For this reason, we have measured the optical absorption of  $\alpha$ -glycine in the 2–6.5 eV energy interval. As our calculations suggest  $\alpha$ -glycine to be an indirect gap crystal and the onset of the optical absorption of indirect gap materials increases with the square of the difference between the fundamental gap and the photon energy,<sup>66</sup> we have plotted the square root of the experimental optical absorption in Figure 5. The optical gap was linearly extrapolated (red dashed curve), reaching a value of 5.02 eV. One must be careful, however,



**Figure 5.** Square root of the experimental optical absorption of  $\alpha$ -glycine. The red dashed line gives an estimated optical gap of 5.02 eV.

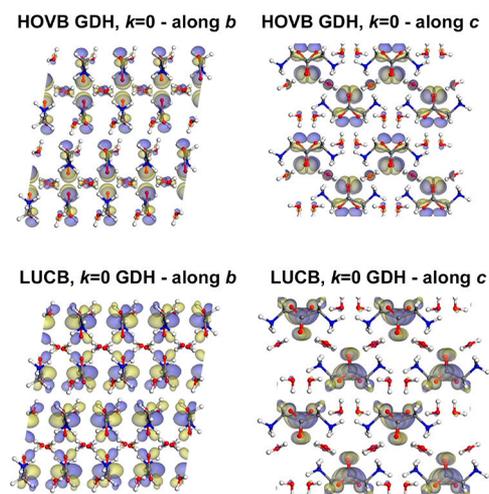
when comparing two very distinct things: namely, the optical gap and the fundamental gap. As the onset of optical absorption occurs due to the formation of Frenkel excitons in a molecular crystal, and they have typically large binding energies, one can estimate the fundamental gap to be a few tenths of an electronvolt above 5 eV; thus, our fundamental gap estimates are in fact underestimated. The relative contribution of each atom and functional group to the electron density of states of the three glycine polymorphs and the glycine dihydrate crystal is shown in Figure S2 in the Supporting Information. There is no significant difference among the three polymorphs, as expected for a molecular crystal where the HOMO and LUMO molecular orbitals should determine the nature of the valence and conduction bands.

In Figure 6, the Kohn–Sham orbitals at  $k = 0$  for the highest occupied valence band (HOVB) and the lowest unoccupied conduction band (LUCB), analogous to the HOMO and



**Figure 6.** GGA+TS<sub>850 eV</sub> frontier orbitals (highest occupied valence band orbital, HOVB, and lowest unoccupied conduction band orbital, LUCB) at  $k = 0$  for the three glycine polymorphs  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ .

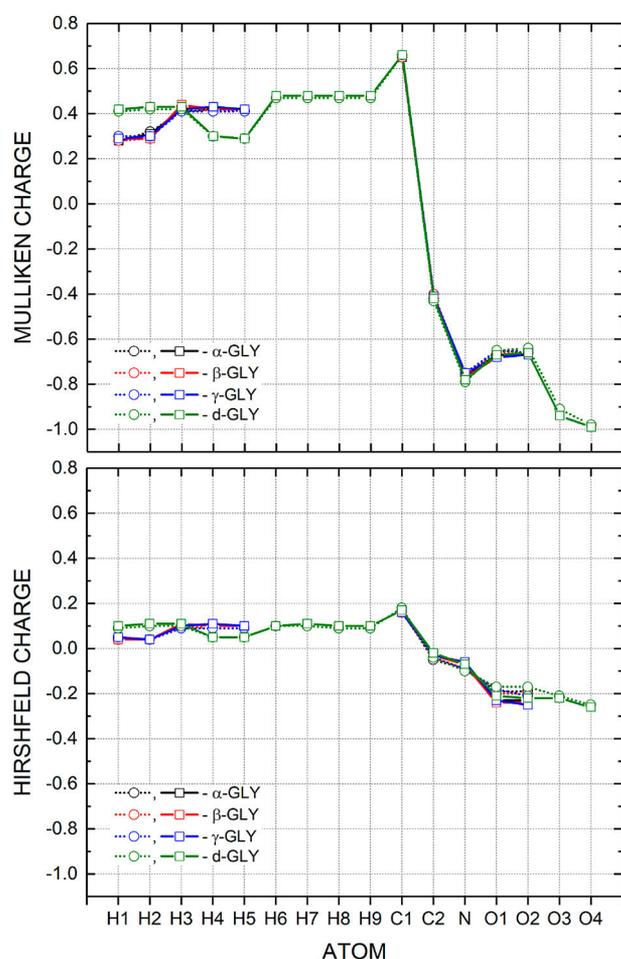
LUMO orbitals for a single molecule, are depicted for each glycine polymorph. The HOVB state for  $\alpha$ -glycine is a superposition of p-like orbitals situated at the oxygen and nitrogen atoms, revealing that the top of the valence band has a strong p character. The LUCB orbital, on the other hand, shows some overlap between the p orbitals of the  $\alpha$  carbons of adjacent molecules and the presence of another orbital overlap between the hydrogen atom of the side chain and the oxygen atom of a neighbor glycine. For the  $\beta$  and  $\gamma$  crystals, actually, the HOVB and LUCB states are very similar to those obtained for the  $\alpha$  structure, which is already expected, as their densities of states are similar in shape and atomic contributions. One can note also that, in the case of  $\gamma$ -glycine, both the HOMO and LUMO orbitals form helicoidal patterns along the  $c$  axis (perpendicular to the page). For the GDH crystal, as shown in Figure 7, the HOVB orbital has contributions only from the



**Figure 7.** GGA+TS<sub>850 eV</sub> frontier orbitals (highest occupied valence band orbital, HOVB, and lowest unoccupied conduction band orbital, LUCB) at  $k = 0$  for the glycine dihydrate (GDH) crystal.

oxygen p orbitals at the glycine molecules and an asymmetric p orbital contribution from the water molecules, with the water molecules between the carboxylate groups of adjacent glycine units (H<sub>2</sub>O3) exhibiting fewer located lobes than the water molecules near the ammonium groups (H<sub>2</sub>O4). The LUCB, in contrast, has a strong p character due to the  $\alpha$  carbon of glycine and the carboxylate group and a very small p contribution from the water molecules, with no overlap between the molecular orbitals of adjacent glycine molecules.

The per atom charge populations (in units of the free electron charge) of each glycine crystal are presented in Figure 8 following the methods of Mulliken<sup>67</sup> and Hirshfeld.<sup>68</sup> The latter method has the advantage of providing better Fukui function values than the description of Mulliken, minimizing at the same time the loss of information due to the molecular formation.<sup>69</sup> Hirshfeld charges are also smaller in magnitude than the Mulliken values in general. DFT charge populations in bulk systems can be useful to obtain information on the nature and strength of the bonds formed<sup>70</sup> and the linear and nonlinear optical susceptibilities of organic crystals.<sup>71</sup> Dispersion energy coefficients of van der Waals interactions can be derived from charge population analysis as well.<sup>72</sup> A comparison between the calculated LDA and GGA values reveals that the atom charges do not depend strongly on the choice of the exchange–correlation functional. The glycine



**Figure 8.** LDA<sub>850</sub> (circles) and GGA+TS<sub>850</sub> (squares) charge population analysis using the Mulliken (top) and Hirshfeld (bottom) methods for the glycine polymorphs and the glycine dihydrate crystal.

oxygen atoms have GGA+TS Mulliken charges ranging from  $-0.65$  to  $-0.68$ , with little difference between O1 and O2 for all glycine polymorphs and the GDH crystal. For the latter, the

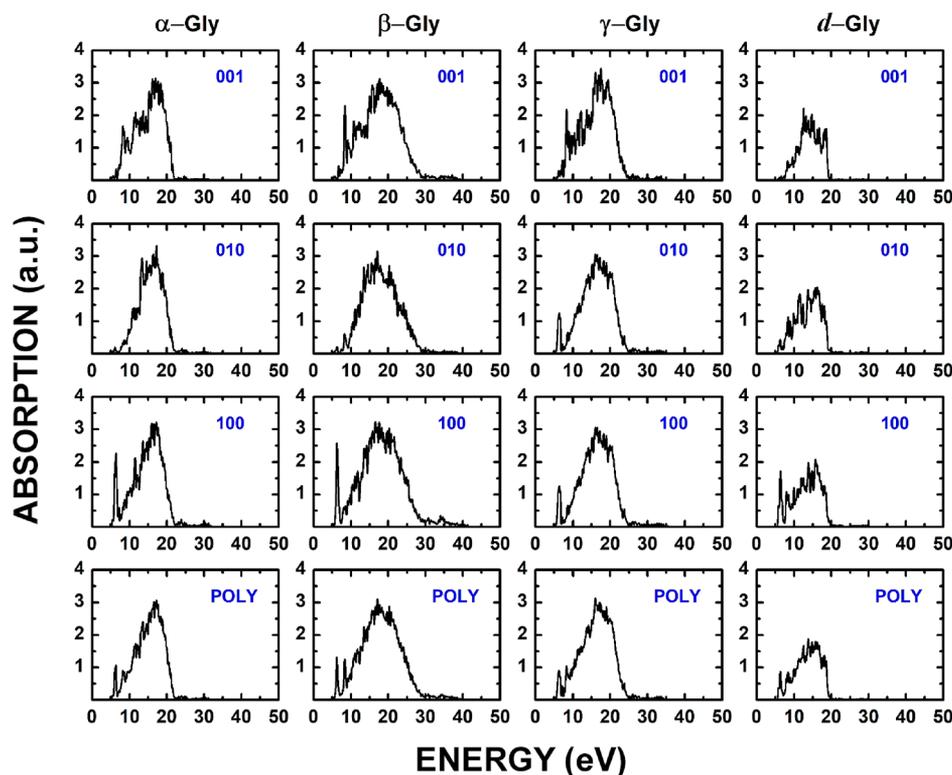
water oxygen atoms are more negatively charged, with a small variation between O3 ( $-0.91$ ) and O4 ( $-0.98$ ) in accord with the Mulliken analysis. The nitrogen atom Mulliken charge varies between  $-0.75$  and  $-0.77$ , again very insensitive to the crystal type. The C1 carbon attached to the carboxylate group, on the other hand, is positively charged (Mulliken charge between  $0.65$  and  $0.66$ ), while the C2 atom has negative charge (between  $-0.41$  and  $-0.43$ ). All hydrogen atoms have positive Mulliken charges, incidentally, with the H1 and H2 atoms exhibiting approximately the same charge, near  $+0.3$ , while the H3, H4, and H5 atoms have charges of about  $+0.4$  for the  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -glycine crystals. This trend is reversed for GDH, which also displays the water H6, H7, H8, and H9 hydrogen atoms with a positive charge of  $+0.45$ .

The GGA+TS Hirshfeld charges (Figure 8, bottom) have a smaller range of variation in comparison with the Mulliken charges. For the oxygen atoms, they are in the interval between  $-0.23$  and  $-0.25$  for the glycine polymorphs, while for the GDH crystal they are slightly less negative ( $-0.21$  for O1 and  $-0.22$  for O2). The nitrogen atom is slightly negative (about  $-0.07$ ), while the carbon atom in the carboxylate region has a positive charge of approximately  $0.16$ . The  $\alpha$  carbon has a very small negative charge ( $-0.03$ ), and the hydrogen atoms at the ammonium group (H1, H2, and H3) are positively charged (nearly  $0.10$  each), as well as the hydrogen atoms at the carboxyl group (H4 and H5, with a charge of approximately  $0.06$ ); thus, the Hirshfeld charge distribution is polarized. The hydrogen atoms attached to the  $\alpha$  carbon are more positively charged ( $+0.1$ ) for the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  crystals than for the GDH ( $0.05$ ). In the latter, the water molecules have negative charges of  $-0.22$  (O3) and  $-0.26$  (O4) with hydrogen charges of about  $+0.1$ .

The effective masses of electrons (CB) and holes (VB) at some selected band extrema and along some selected directions for the glycine polymorphs and GDH are presented in Table 3. The values found reveal some degree of asymmetry, especially for the  $\gamma$  polymorph and the dihydrated crystal. In the case of  $\alpha$ -glycine, the largest hole mass is  $4.93$  free electron masses, along the  $a4-\Gamma$  direction, while the hole mass along  $a1-Z$  has the smallest value,  $2.49$ . For the electrons, in contrast, the  $\Gamma-E$  effective mass is the largest ( $5.07$ ), while the

**Table 3.** Hole (VB) and Electron (CB) Effective Masses (in Units of the Free Electron Mass) at Some Band Extrema and along Some Directions for  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -Glycine and the Glycine Dihydrate Crystal

	$\alpha$ -Gly		$\beta$ -Gly		$\gamma$ -Gly		GDH		
	VB	CB	VB	CB	VB	CB	VB	CB	
a1- $\Gamma$	3.59		b1- $\Gamma$	2.09	g1- $\Gamma$	12.12	$\Gamma$ -Y	4.94	2.13
a1-Z	2.49		b1-Z	2.01	g1-H	6.08	$\Gamma$ -Z	5.11	1.58
a2-C	3.05		b2-C	3.24	g2- $\Gamma$	0.95	$\Gamma$ -C	6.94	1.98
a2- $\Gamma$	3.81		b2- $\Gamma$	3.69	g2-L	5.06	$\Gamma$ -D	6.14	2.91
a3- $\Gamma$	3.83		b3- $\Gamma$	2.34	g3-L	2.41	B- $\Gamma$	25.81	
a3-D	3.98		b3-D	2.81	g3-M	3.37	B-A	4.64	
a4-E	3.81		b4-E	4.02	g4- $\Gamma$	3.49	$\Gamma$ -B		7.39
a4- $\Gamma$	4.93		b4- $\Gamma$	3.99	g4-A	1.98	$\Gamma$ -E		2.19
$\Gamma$ -Z		3.44	b5- $\Gamma$	7.81	g5- $\Gamma$		$\Gamma$ -A		2.40
$\Gamma$ -C		3.02	b5-A	6.42	g5-L			2.99	
$\Gamma$ -D		1.79	$\Gamma$ -Z		g6- $\Gamma$			1.98	
$\Gamma$ -E		5.07	$\Gamma$ -C		g6-H			2.26	
$\Gamma$ -A		2.33	$\Gamma$ -D		M-L			1.93	
			$\Gamma$ -E		M- $\Gamma$			3.28	
			$\Gamma$ -A		A- $\Gamma$			2.76	
				1.61					



**Figure 9.** DFT calculated GGA+TS<sub>850 eV</sub> optical absorption curves for the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  polymorphs and dihydrated ( $d$ ) glycine considering incident light polarized along the 001, 010, and 100 crystal planes and a polycrystalline (POLY) sample.

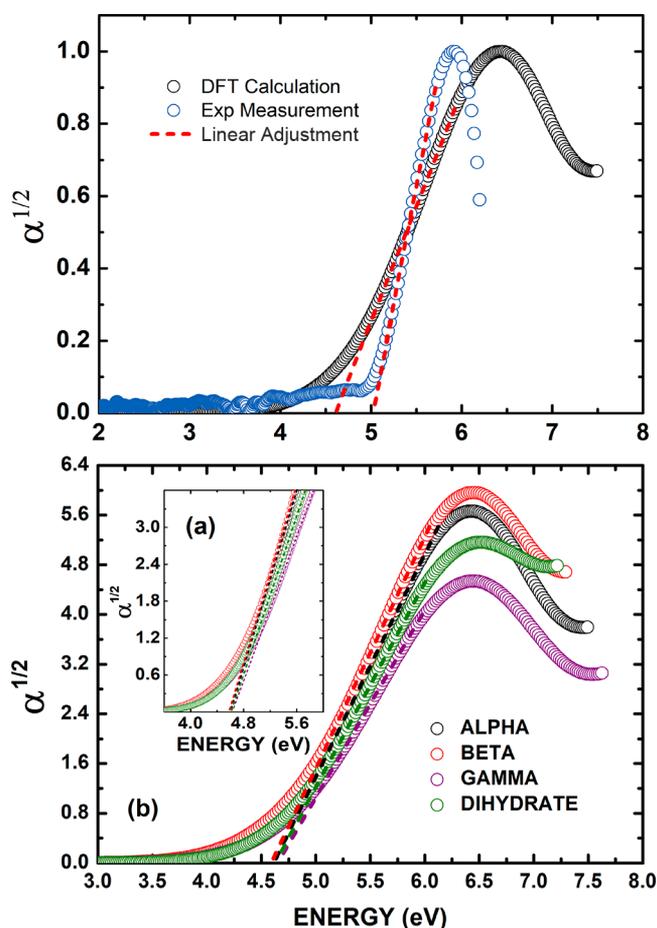
$\Gamma$ -D mass is the smallest (1.79). For  $\beta$ -glycine, we have the hole effective mass varying from 2.01 ( $b^1$ -Z) to 7.81 ( $b5$ - $\Gamma$ ), while the electron mass starts at 1.61 ( $\Gamma$ -A) and reaches 4.01 ( $\Gamma$ -C). The  $\gamma$ -glycine has a heavier hole mass in comparison with the other pure crystals, reaching 12.12 along  $g1$ - $\Gamma$ , and the smallest hole mass along  $g2$ - $\Gamma$ , 0.95. The electron effective masses vary between 1.93 ( $M$ -L) and 3.28 ( $M$ - $\Gamma$ ). One can note that the carriers have smallest effective masses along a direction perpendicular to the helicoidal pattern of the  $\gamma$  crystal and largest effective masses parallel to it. Finally, the GDH crystal exhibits a very large hole effective mass along B- $\Gamma$  (25.8), with large values also along  $\Gamma$ -C (6.94) and  $\Gamma$ -D (6.14), and a comparatively smaller mass at B along the B-A direction (4.64). For the electrons at the bottom of the conduction band at the  $\Gamma$  point, the effective mass is also very anisotropic (1.58-7.39).

**3.3. Optical Properties.** One can access the reliability of DFT-calculated curves for optical absorption and dielectric function within a semilocal approximation for the exchange-correlation functional by comparison with more accurate methods, such as the GW approach. If one uses semilocal GGA approximations in semiconductors with moderate band gaps, the optical properties thus obtained are in good agreement with GW computations. If strong excitonic effects are present (as is the case for most molecular crystals), however, the accuracy of the DFT predictions diminishes, mostly for high photon energies, even if one applies a rigid shift of the band gap (scissors operator).<sup>73</sup> Even so, qualitative features in the optical properties obtained using semilocal DFT are in general predictable, especially on assessing characteristics such as optical anisotropy.

In Figure 9, the calculated optical absorption curves for the three glycine crystal polymorphs  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  and the glycine

dihydrate crystal are presented considering polarized incident light along the crystalline planes 001, 010, and 100 and a polycrystalline sample (POLY). For the  $\alpha$  and  $\beta$  structures and GDH, the absorption curves are asymmetric with respect to the polarization direction, while the  $\gamma$  crystal has identical curves for the 010 and 100 directions due to the symmetry of the crystal. The  $\alpha$ -glycine structure has, along 100, a very narrow absorption peak at 6.4 eV, which is also present in the  $\beta$  (6.2 eV),  $\gamma$  (6.4 eV), and GDH (6.4 eV) structures but which is absent in the other directions (except for the  $\beta$  polymorph). Along 001, the first absorption maximum occurs at 5.6 eV, followed by a small peak at 6.5 eV for the  $\alpha$  crystal, while for the  $\beta$  ( $\gamma$ ) crystal we have the first maximum at 5.3 eV (5.6 eV) and the second maximum at 5.8 eV (6.2 eV), with a narrow intense absorption peak at 8.4 eV (8.3 eV). The first absorption peak for GDH occurs at 6.0 eV and the second at 6.6 eV. For the 010 direction and the POLY case, the absorption spectra of the  $\alpha$  and  $\gamma$  polymorphs are broadened between 5 and 35 eV, while for the  $\beta$  crystal the absorption curves extend up to 43 eV. The dehydrated glycine system, on the other hand, has a sharp absorption decrease starting at 20 eV.

A direct comparison of the experimental and theoretical curves for the square root of the optical absorption of  $\alpha$ -glycine (following the inference of its indirect gap from the DFT computations) can be made by looking at the top part of Figure 10. From it one can see a nice agreement between both results with the estimated optical gaps being obtained from linear extrapolation of the onset of the square root of absorption being about 5.0 eV from experiment and 4.6 eV from theory (4.88 eV from the exact band to band transition, as shown in Figure 5). The broadening of 0.2 eV used to plot the DFT graphic contributes to decrease the value of the



**Figure 10.** (top) Comparison between the theoretical and experimental square root absorption curves for  $\alpha$ -glycine. (bottom) Comparison between the onsets of the square root absorption curves for the glycine polymorph crystals and the glycine dihydrate crystal. Optical gaps are indicated by the dashed lines.

optical gap. The shape of the experimental first absorption peak is, however, narrower than the shape of the theoretical prediction. A comparison among the theoretical absorption onsets for the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  systems and the glycine dihydrate (see bottom of Figure 11) indicates that all of these glycine crystals must have approximately the same band gap when it is estimated from optical absorption measurements.

The complex dielectric functions  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  obtained from the DFT simulations for each glycine crystal and its dihydrated form are presented in Figure 11. As  $\epsilon_2$  is closely related to the absorption we already discussed, we focus here on the real part  $\epsilon_1$ . In the case of  $\alpha$ -glycine along 100,  $\epsilon_1$  at  $\omega = 0$  is 2.87, with a very pronounced maximum at 6.0 eV ( $\epsilon_1 = 13.7$ ) and a minimum at 6.5 eV ( $\epsilon_1 = -5.60$ ), exhibiting a broad set of maxima and minima between 8 and 20 eV. For incident light polarized along 010, we have  $\epsilon_1(0) = 2.17$ , with no significant maxima or minima above 4.0 eV, while for the 001 polarization,  $\epsilon_1(0) = 2.54$ . The POLY curve has  $\epsilon_1(0) = 2.49$  and a sharp maximum at 5.9 eV ( $\epsilon_1 = 7.03$ ). The  $\beta$  polymorph, in comparison, has for the 100 direction a  $\epsilon_1(\omega)$  curve with a strong peak at 6.1 eV ( $\epsilon_1 = 12.5$ ) and a minimum at 6.3 eV ( $\epsilon_1 = -5.30$ ), with zero frequency value  $\epsilon_1(0) = 3.09$ . The curve for the 010 has  $\epsilon_1(0) = 2.32$  and, for 001,  $\epsilon_1(0) = 2.73$ , with the most intense maximum at 8.0 eV ( $\epsilon_1 = 7.73$ ). The POLY case has  $\epsilon_1(0) = 2.78$  and two significant maxima at

6.1 ( $\epsilon_1 = 6.66$ ) and 8.1 eV ( $\epsilon_1 = 4.56$ ). Finally, for  $\gamma$ -glycine, the following figures were obtained for  $\epsilon_1(0)$ : 2.68 (100 plane), 2.54 (010), 2.54 (001, the curves for the 010 and 001 planes are identical due to the symmetry of the crystal), and 2.58 (POLY).

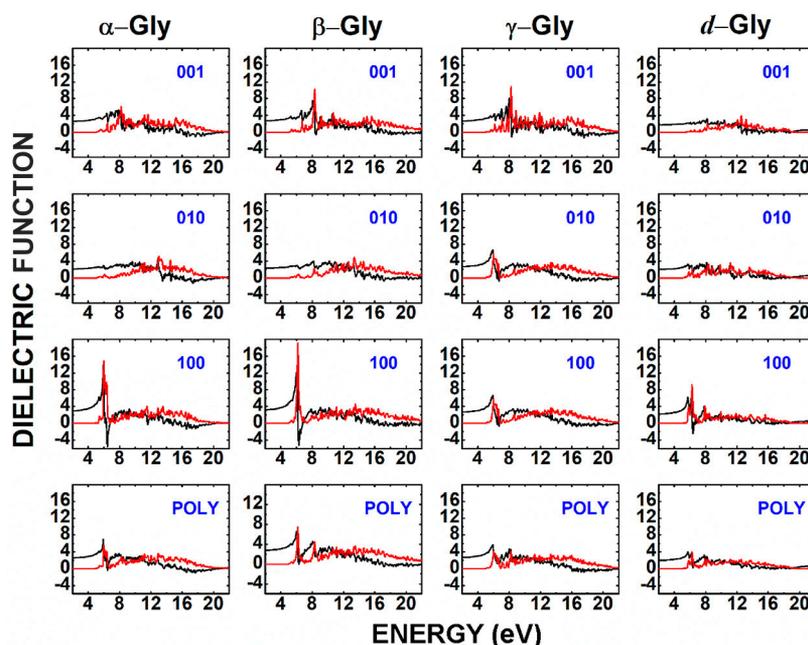
The GDH crystal has, considering light polarized along the 100 plane,  $\epsilon_1(0) = 2.18$  and two maxima with identical values ( $\epsilon_1 = 6.27$ ) at 5.7 and 6.2 eV. The global minimum occurs at 6.4 eV ( $\epsilon_1 = -2.33$ ), being followed by a secondary maximum at 7.8 eV ( $\epsilon_1 = 4.14$ ). Considering the 010 and 001 polarizations, one finds respectively  $\epsilon_1(0) = 2.00$  and 1.75, with no significant maxima or minima above 5 eV. In the POLY curve,  $\epsilon_1(0) = 1.95$ .

#### 4. CONCLUSIONS

In this work, we have presented the results of density functional theory calculations for the three solid state polymorphs of glycine,  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ , and the crystal of glycine dihydrate, predicting their structural, electronic, and optical properties. A comparison between the structural features obtained within the local density approximation and the generalized gradient approximation employing a dispersion correction scheme has shown that the latter does predict much better lattice parameters, with unit cell volume errors of only 0.37% ( $\alpha$ ), 1.4% ( $\beta$ ), 1.4% ( $\gamma$ ), and 0.9% (GDH for a plane wave basis set of 850 eV).

With respect to the Kohn–Sham band structure, all glycine crystals have an indirect band gap. For  $\alpha$ -glycine, the predicted value is 4.88 eV, while for the  $\beta$  phase a gap of 4.98 eV was found. In the  $\gamma$ -glycine polymorph, the minimum energy transition between the valence and conduction bands is 4.99 eV. The glycine dihydrate crystal has a main indirect gap of 4.94 eV and a direct  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  transition of 4.95 eV, preventing a definitive conclusion on the nature of its gap type. The gap values do not change significantly as we switch from one crystal to another, due to the weak intermolecular interactions between the glycine molecules. An estimate of the optical gap from optical absorption measurements for  $\alpha$ -glycine indicates a minimum gap value of 5.02 eV for this crystal, which is slightly larger than the fundamental gap obtained from our DFT calculations. For all glycine crystals, the highest energy valence bands have strong contributions from the oxygen atoms of the carboxylate region, while the lowest energy conduction bands are mostly due to the carbon atoms of the same region. For glycine dihydrate, there are two density of states maxima related to the water molecules at about  $-1$  and  $-0.5$  eV.

Hirshfeld population analysis at the GGA+TS level indicated that the oxygen atoms are negatively charged in the interval between  $-0.23$  and  $-0.25$  for all glycine polymorphs. The nitrogen atom has a small negative charge (nearly  $-0.07$ ), and the carbon atom belonging to the carboxylate group is positively charged (about 0.16). In the GDH crystal the water molecules have charges of  $-0.22$  (O3) and  $-0.26$  (O4). Electron and hole effective masses for the band extrema along a set of specific directions reveal some degree of asymmetry, mostly for the dihydrated crystal. Among the pure glycine polymorphs,  $\gamma$ -glycine has the widest range of hole effective masses, ranging between 0.95 and 12.12 (units of the free electron mass), while for electrons it is more isotropic (variation between 1.93 and 3.28). The GDH crystal is strongly insulating with large anisotropic hole effective masses (between 4.64 and 25.81), as well as electron masses (from



**Figure 11.** GGA+TS<sub>850 eV</sub> calculated complex dielectric function  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  for the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  polymorphs and dihydrated ( $d$ ) glycine considering incident light polarized along the 001, 010, and 100 crystal planes and a polycrystalline (POLY) sample. The black curve represents the real part of the function ( $\varepsilon_1(\omega)$ ), while the red curve is the imaginary part ( $\varepsilon_2(\omega)$ ).

1.58 to 7.39). Finally, the optical properties, absorption and dielectric function, indicate a significant optical anisotropy in the glycine polymorphs and GDH. In the case of the polycrystalline samples, the real parts of the dielectric function at zero energy are 2.49 ( $\alpha$ ), 3.09 ( $\beta$ ), 2.58 ( $\gamma$ ), and 1.95 (GDH).

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.cgd.9b00593.

Atomic coordinates for the optimized structures of the glycine polymorphs and dihydrated glycine, complete band structures, and partial electron densities of states (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail for E.W.S.C.: ewcaetano@gmail.com.

### ORCID

M. B. da Silva: 0000-0001-7941-3956

E. W. S. Caetano: 0000-0002-1021-6927

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

V.N.F. and H.W.L.A. are senior researchers from the Brazilian National Research Council (CNPq) and wish to acknowledge the financial support received during the development of this work. E.W.S.C. received financial support from the CNPq through project 304781/2016-9. This study was also financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Brasil (CAPES)-Finance Code 001.

## ■ REFERENCES

- (1) Fleck, M.; Petrosyan, A. M. *Salts of Amino Acids*; Springer International: Cham, Switzerland, 2014.
- (2) Lu, X.; Wang, X.; Jin, J.; Zhang, Q.; Chen, J. Electrochemical Biosensing Platform Based on Amino Acid Ionic Liquid Functionalized Graphene for Ultrasensitive Biosensing Applications. *Biosens. Bioelectron.* **2014**, *62*, 134–139.
- (3) Preiss, L. C.; Werber, L.; Fischer, V.; Hanif, S.; Landfester, K.; Mastai, Y.; Muñoz-Espí, R. Amino-Acid-Based Chiral Nanoparticles for Enantioselective Crystallization. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2728–2732.
- (4) Babar, D. G.; Sarkar, S. Self-Assembled Nanotubes from Single Fluorescent Amino Acid. *Appl. Nanosci.* **2017**, *7*, 101–107.
- (5) Zheng, J.; Wu, Y.; Deng, K.; He, M.; He, L.; Cao, J.; Zhang, X.; Liu, Y.; Li, S.; Tang, Z. Chirality-Discriminated Conductivity of Metal-Amino Acid Biocoordination Polymer Nanowires. *ACS Nano* **2016**, *10*, 8564–8570.
- (6) Sarkar, S.; Das, K.; Ghosh, M.; Das, P. K. Amino Acid Functionalized Blue and Phosphorous-Doped Green Fluorescent Carbon Dots as Bioimaging Probe. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 65913–65921.
- (7) Chakraborty, P.; Gazit, E. Amino Acid Based Self-Assembled Nanostructures: Complex Structures from Remarkably Simple Building Blocks. *Chem. Nano Ma* **2018**, *4*, 730–740.
- (8) Flores, M. Z. S.; Freire, V. N.; Dos Santos, R. P.; Farias, G. A.; Caetano, E. W. S.; De Oliveira, M. C. F.; Fernandez, J. R. L.; Scolfaro, L. M. R.; Bezerra, M. J. B.; Oliveira, T. M.; Bezerra, G.; Cavada, B. S.; Alves, H. W. L. Optical Absorption and Electronic Band Structure First-Principles Calculations of  $\alpha$ -Glycine Crystals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, *77*, 115104.
- (9) Caetano, E. W. S.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L.; de Lima Costa, A. H.; Costa, S. N.; Silva, A. M.; Sales, F. A. M.; Freire, V. N. Anhydrous Proline Crystals: Structural Optimization, Optoelectronic Properties, Effective Masses and Frenkel Exciton Energy. *J. Phys. Chem. Solids* **2018**, *121*, 36.
- (10) Silva, A. M.; Costa, S. N.; Silva, B. P.; Freire, V. N.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L.; Caetano, E. W. S.; Maia, F. F., Jr. Assessing the Role of Water on the Electronic Structure and Vibrational Spectra of Monohydrated L-Aspartic Acid Crystals. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4844–4851.

- (11) Silva, A. M.; Silva, B. P.; Sales, F. A. M.; Freire, V. N.; Moreira, E.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L.; Maia, F. F.; Caetano, E. W. S. Optical Absorption and DFT Calculations in L-Aspartic Acid Anhydrous Crystals: Charge Carrier Effective Masses Point to Semiconducting Behavior. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *86*, 195201.
- (12) Silva, A. M.; Costa, S. N.; Sales, F. A. M.; Freire, V. N.; Bezerra, E. M.; Santos, R. P.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L.; Caetano, E. W. S. Vibrational Spectroscopy and Phonon-Related Properties of the L-Aspartic Acid Anhydrous Monoclinic Crystal. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 11791–11803.
- (13) Maia, F. F., Jr.; Freire, V. N.; Caetano, E. W. S.; Azevedo, D. L.; Sales, F. A. M.; Albuquerque, E. L. Anhydrous Crystals of DNA Bases Are Wide Gap Semiconductors. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 175101.
- (14) Albuquerque, E. L.; Fulco, U. L.; Freire, V. N.; Caetano, E. W. S.; Lyra, M. L.; de Moura, F. A. B. F. DNA-Based Nanobiostructured Devices: The Role of Quasiperiodicity and Correlation Effects. *Phys. Rep.* **2014**, *535*, 139–209.
- (15) da Silva, M. B.; Francisco, T. S.; Maia, F. F.; Caetano, E. W. S.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L.; Freire, V. N. Improved Description of the Structural and Optoelectronic Properties of DNA/RNA Nucleobase Anhydrous Crystals: Experiment and Dispersion-Corrected Density Functional Theory Calculations. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2017**, *96*, 085206.
- (16) Costa, S. N.; Sales, F. A. M.; Freire, V. N.; Maia, F. F.; Caetano, E. W. S.; Ladeira, L. O.; Albuquerque, E. L.; Fulco, U. L. L-Serine Anhydrous Crystals: Structural, Electronic, and Optical Properties by First-Principles Calculations, and Optical Absorption Measurement. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 2793–2802.
- (17) Zanatta, G.; Gottfried, C.; Silva, A. M.; Caetano, E. W. S.; Sales, F. A. M.; Freire, V. N. L-Asparagine Crystals with Wide Gap Semiconductor Features: Optical Absorption Measurements and Density Functional Theory Computations. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 124511.
- (18) López-Corcuera, B.; Geerlings, A.; Aragón, C. Glycine Neurotransmitter Transporters: An Update. *Mol. Membr. Biol.* **2001**, *18*, 13–20.
- (19) Balakrishnan, T.; Babu, R. R.; Ramamurthi, K. Growth, Structural, Optical and Thermal Properties of  $\gamma$ -Glycine Crystal. *Spectrochim. Acta, Part A* **2008**, *69*, 1114–1118.
- (20) Iitaka, Y. The Crystal Structure of  $\gamma$ -Glycine. *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 225–226.
- (21) Iitaka, Y. The Crystal Structure of  $\gamma$ -Glycine. *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 1–10.
- (22) Bhat, M. N.; Dharmaparakash, S. Growth of Nonlinear Optical  $\gamma$ -Glycine Crystals. *J. Cryst. Growth* **2002**, *236*, 376–380.
- (23) Bhat, M. N.; Dharmaparakash, S. New Nonlinear Optical Material: Glycine Sodium Nitrate. *J. Cryst. Growth* **2002**, *235*, 511–516.
- (24) Narayana Moolya, B.; Jayarama, A.; Sureshkumar, M. R.; Dharmaparakash, S. M. Hydrogen Bonded Nonlinear Optical  $\gamma$ -Glycine: Crystal Growth and Characterization. *J. Cryst. Growth* **2005**, *280*, 581–586.
- (25) Iitaka, Y. The Crystal Structure of  $\beta$ -Glycine. *Acta Crystallogr.* **1960**, *13*, 35–45.
- (26) Drebuschak, T. N.; Boldyreva, E. V.; Shutova, E. S.  $\beta$ -Glycine. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2002**, *58*, No. o634.
- (27) Guerin, S.; Stapleton, A.; Chovan, D.; Mouras, R.; Gleeson, M.; McKeown, C.; Noor, M. R.; Silien, C.; Rhen, F. M. F.; Kholkin, A. L.; Liu, N.; Soulimane, T.; Tofail, S. A. M.; Thompson, D. Control of Piezoelectricity in Amino Acids by Supramolecular Packing. *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 180–186.
- (28) Marsh, R. E. A Refinement of the Crystal Structure of Glycine. *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 654–663.
- (29) Jönsson, P. G.; Kvik, Å. Precision Neutron Diffraction Structure Determination of Protein and Nucleic Acid Components. III. The Crystal and Molecular Structure of the Amino Acid  $\alpha$ -Glycine. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1972**, *28*, 1827–1833.
- (30) Dawson, A.; Allan, D. R.; Belmonte, S. A.; Clark, S. J.; David, W. I. F.; McGregor, P. A.; Parsons, S.; Pulham, C. R.; Sawyer, L. Effect of High Pressure on the Crystal Structures of Polymorphs of Glycine. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1415–1427.
- (31) Goryainov, S. V.; Boldyreva, E. V.; Kolesnik, E. N. Raman Observation of a New ( $\zeta$ ) Polymorph of Glycine? *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 496–500.
- (32) Chisholm, J. A.; Motherwell, S.; Tulip, P. R.; Parsons, S.; Clark, S. J. An Ab Initio Study of Observed and Hypothetical Polymorphs of Glycine. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1437–1442.
- (33) Marom, N.; DiStasio, R. A.; Atalla, V.; Levchenko, S.; Reilly, A. M.; Chelikowsky, J. R.; Leiserowitz, L.; Tkatchenko, A. Many-Body Dispersion Interactions in Molecular Crystal Polymorphism. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6629–6632.
- (34) Ehrenfreund, P.; Irvine, W.; Becker, L.; Blank, J.; Brucato, J. R.; Colangeli, L.; Derenne, S.; Despois, D.; Dutrey, A.; Fraaije, H. Astrophysical and Astrochemical Insights into the Origin of Life. *Rep. Prog. Phys.* **2002**, *65*, 1427–1487.
- (35) Pyne, A.; Suryanarayanan, R. Phase Transitions of Glycine in Frozen Aqueous Solutions and During Freeze-Drying. *Pharm. Res.* **2001**, *18*, 1448–1454.
- (36) Surovtsev, N. V.; Adichtchev, S. V.; Malinovsky, V. K.; Ogienko, A. G.; Drebuschak, V. A.; Manakov, A. Y.; Ancharov, A. I.; Yunoshev, A. S.; Boldyreva, E. V. Glycine Phases Formed from Frozen Aqueous Solutions: Revisited. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 065103.
- (37) Xu, W.; Zhu, Q.; Hu, C. T. The Structure of Glycine Dihydrate: Implications for the Crystallization of Glycine from Solution and Its Structure in Outer Space. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 2030–2034.
- (38) Klimeš, J.; Bowler, D. R.; Michaelides, A. Chemical Accuracy for the van Der Waals Density Functional. *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 022201.
- (39) Perlovich, G. L.; Hansen, L. K.; Bauer-Brandl, A. The Polymorphism of Glycine. Thermochemical and Structural Aspects. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2001**, *66*, 699–715.
- (40) Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. I. J.; Refson, K.; Payne, M. C. First Principles Methods Using CASTEP. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2005**, *220*, 567–570.
- (41) Segall, M. D.; Lindan, P. J. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Clark, S. J.; Payne, M. C. First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 2717–2744.
- (42) Hamann, D.; Schlüter, M.; Chiang, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*, 1494–1497.
- (43) Ceperley, D. M.; Alder, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566–569.
- (44) Perdew, J. P.; Zunger, A. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1981**, *23*, 5048–5079.
- (45) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (46) Tkatchenko, A.; Scheffler, M. Accurate Molecular van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 6–9.
- (47) Grimme, S. Semiempirical Hybrid Density Functional with Perturbative Second-Order Correlation. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108.
- (48) Becke, A. D.; Johnson, E. R. Exchange-Hole Dipole Moment and the Dispersion Interaction. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 154104.
- (49) Karalti, O.; Su, X.; Al-Saidi, W. A.; Jordan, K. D. Correcting Density Functionals for Dispersion Interactions Using Pseudopotentials. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *591*, 133–136.
- (50) Paier, J.; Ren, X.; Rinke, P.; Scuseria, G. E.; Grüneis, A.; Kresse, G.; Scheffler, M. Assessment of Correlation Energies Based on the Random-Phase Approximation. *New J. Phys.* **2012**, *14*, 043002.
- (51) Dion, M.; Rydberg, H.; Schröder, E.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I. Van Der Waals Density Functional for General Geometries. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 246401.

- (52) Kronik, L.; Tkatchenko, A. Understanding Molecular Crystals with Dispersion-Inclusive Density Functional Theory: Pairwise Corrections and Beyond. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3208–3216.
- (53) Pfrommer, B. G.; Cote, M.; Louie, S. G.; Cohen, M. L. Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method. *J. Comput. Phys.* **1997**, *131*, 233–240.
- (54) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev.* **1976**, *13*, 5188–5192.
- (55) Delley, B. From Molecules to Solids with the DMol3 Approach. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7756.
- (56) Vinet, P.; Ferrante, J.; Smith, J. R.; Rose, J. H. A Universal Equation of State for Solids. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1986**, *19*, L467–L473.
- (57) Lund, A. M.; Pagola, G. I.; Orendt, A. M.; Ferraro, M. B.; Facelli, J. C. Crystal Structure Prediction from First Principles: The Crystal Structures of Glycine. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *626*, 20–24.
- (58) Sabatini, R.; Küçükbenli, E.; Kolb, B.; Thonhauser, T.; de Gironcoli, S. Structural Evolution of Amino Acid Crystals under Stress from a Non-Empirical Density Functional. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 424209.
- (59) Perdew, J. P.; Yang, W.; Burke, K.; Yang, Z.; Gross, E. K. U.; Scheffler, M.; Scuseria, G. E.; Henderson, T. M.; Zhang, I. Y.; Ruzsinszky, A.; Peng, H.; Sun, J.; Trushin, E.; Görling, A. Understanding Band Gaps of Solids in Generalized Kohn-Sham Theory. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114*, 2801–2806.
- (60) Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A. Density-Functional Energy Gaps of Solids Demystified. *Eur. Phys. J. B* **2018**, *91*, 108.
- (61) Garza, A. J.; Scuseria, G. E. Predicting Band Gaps with Hybrid Density Functionals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4165–4170.
- (62) Refaely-Abramson, S.; Sharifzadeh, S.; Jain, M.; Baer, R.; Neaton, J. B.; Kronik, L. Gap Renormalization of Molecular Crystals from Density-Functional Theory. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *88*, 081204.
- (63) Perger, W. Calculation of Band Gaps in Molecular Crystals Using Hybrid Functional Theory. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *368*, 319–323.
- (64) Heyd, J.; Scuseria, G. E. Efficient Hybrid Density Functional Calculations in Solids: Assessment of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof Screened Coulomb Hybrid Functional. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 1187.
- (65) Leng, X.; Jin, F.; Wei, M.; Ma, Y. GW Method and Bethe-Salpeter Equation for Calculating Electronic Excitations. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2016**, *6*, 532–550.
- (66) Fox, A. M. *Optical Properties of Solids*, 1st ed.; Oxford University Press: 2001; p 58.
- (67) Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. IV. Bonding and Antibonding in LCAO and Valence-Bond Theories. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- (68) Hirshfeld, F. L. Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities. *Theor. Chim. Act.* **1977**, *44*, 129–138.
- (69) Nalewajski, R. F.; Parr, R. G. Information Theory, Atoms in Molecules, and Molecular Similarity. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2000**, *97*, 8879–8882.
- (70) Segall, M. D.; Shah, R.; Pickard, C. J.; Payne, M. C. Population Analysis of Plane-Wave Electronic Structure Calculations of Bulk Materials. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54*, 16317–16320.
- (71) Seidler, T.; Champagne, B. Which Charge Definition for Describing the Crystal Polarizing Field and the  $\gamma(1)$  and  $\gamma(2)$  of Organic Crystals? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 19546–19556.
- (72) Stöhr, M.; Michelitsch, G. S.; Tully, J. C.; Reuter, K.; Maurer, R. J. Communication: Charge-Population Based Dispersion Interactions for Molecules and Materials. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 151101.
- (73) Zheng, F.; Tao, J.; Rappe, A. M. Frequency-Dependent Dielectric Function of Semiconductors with Application to Physorption. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2017**, *95*, 035203.